

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

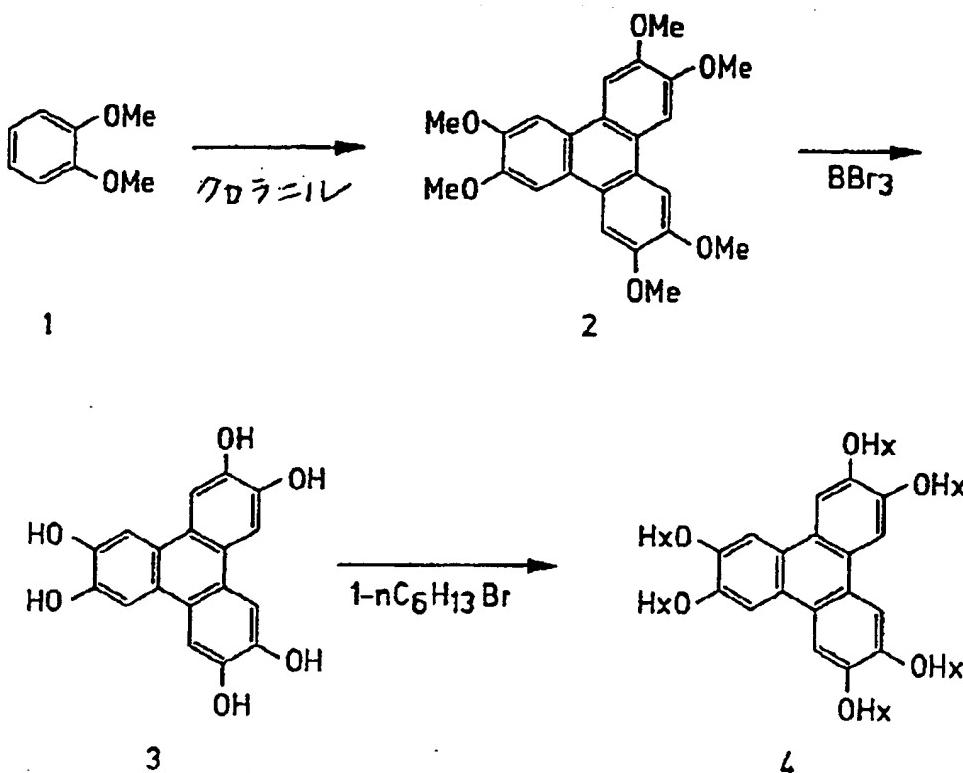
Composition of permutation triphenylene useful as disco tic liquid crystal. This invention includes the compound produced such about the pure (that is, an isomer is not included) synthesis method of permutation (for example, unsymmetrical permutation) triphenylene. Until now, such composition produced the isomer which is not desirable in large quantities. These compounds form the good raw material of a polymerization, can find out the application as disco tic liquid crystal, and may be low molecular weight or the amount of macromolecules.

It becomes possible to prepare the polymer nature disco tic liquid crystal of the limited structure by this approach. It is because the uniform polymer of the limited structure based on this nucleus must have been produced without unsymmetrical permutation triphenylene. This approach has a useful triphenylene nucleus again also because of the symmetry or the liquid crystal system of low molecular weight which may be permuted asymmetrically. This approach makes it possible to be a low price and to produce these compounds in large quantities purely.

In order that the disco tic liquid crystal based on a triphenylene nucleus may form the pillar-shaped phase of orderly hexagonal system, it is promising and [ especially ] is considered for especially the polymer of the triphenylene base to be especially important. It is thought that it is based on a possible application including functionality in this system in order to make the conductive ingredient and/or the photosensitive ingredient for using in a xerography, laser printing, a \*\*\*\* photograph, an information storage device, a sensor (especially chemical sensor), etc. For example, if hexa alkoxy triphenylene is doped for an oxidant, it becomes a semi-conductor, and in the desirable electric conduction direction in the semi-conductor, along with the column of a hexagonal system pillar-shaped phase, the nucleus of a column will offer an electric conduction path, and the ring of a hydrocarbon chain will form an insulating sheath (sheath).

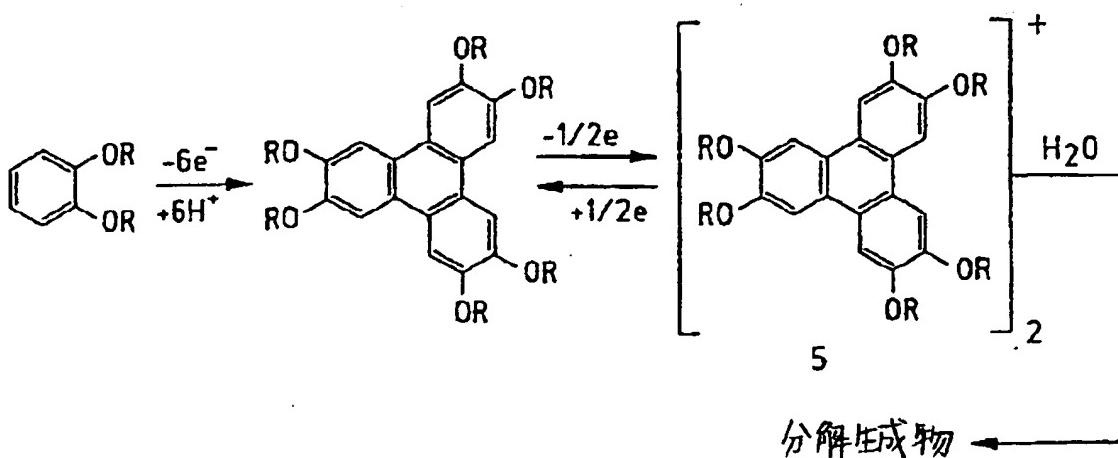
After the original paper [1] of Chandrasekhar reports composition of the beginning of disco tic liquid crystal, the interest about preparation of a new disco tic meso gene (mesogen) is continuing increasing. However, the advance is behind according to the composite difficulty restricted by the availability of needing the pure matter for altitude in large quantities.

Hexa permutation triphenylene is the class of the disco tic liquid crystal currently compounded widely. This composition is conventionally accompanied by oxidation-trimer-ization of 1 in the inside of 67% sulfuric acid which uses quinone chloranil as an oxidant, and 2-dimethoxybenzene (veratrole) 1 [2, 3]. To some extent, this approach is limited to generation of hexamethoxy triphenylene 2, and when hexa hexyloxy triphenylene (HAT6) 4 is required, it needs to permute an alkoxy group OMe. This methyl may be removed using either a hydrogen bromide / acetic acid or boron tribromide. the obtained hexa hydroxy triphenylene -- subsequently -- bromination -- it alkylates by hexyl.

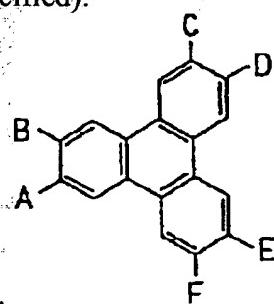


Although 1 and 2-dihexyl oxybenzene is trimerized and HAT6 can be directly formed using chloranil / sulfuric-acid mixture, the repeat of a chromatography and the repeat of recrystallization follow on purification of HAT6, and yield is low. The indirect root which minded compounds 2 and 3 by this reason is more economical than usual. However, the needs for the permutation of the alkoxy substituent in the this "chloranil" root are many useless processes, and all processes require time amount considerably by this with the separation (a compound 2 is separated [ 1st ] from chloranil, and an end product is refined [ 2nd ]) by two very long chromatographies, and the hexa alkoxy triphenylene in this approach becomes things, and this limits the total scale of manufacture. According to experience of artificers, neither of a pure meso gene (it is (like HAT6)) is easier for preparing many in one batch than about 10g.

Another root currently examined is electrochemical oxidation [4-7]. For example, for Bechgaard and Parker [4], the anodic oxidation of the veratrole in the inside of trifluoroacetic acid/dichloromethane which uses tetrabutylammonium tetrafluoroborate as a supporting electrolyte is hexamethoxy triphenylene. Giving 2 is shown. The anode potential needed in order to attain this reaction is fully forward removing an electron from triphenylene again, therefore the product on the appearance obtained by such oxidization is the radical cation [ not triphenylene itself but ] salt 5 ( $\text{R}=\text{Me}$ ).

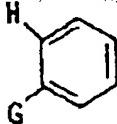


This type of salt is decomposed by the reaction with a nucleophilic reagent like water (this is a part of reason of such a reaction being performed in an acidic solvent), therefore an activity (workup) procedure has serious effect to the result of a reaction. However, when mixture is completed in reduction; hexamethoxy triphenylene is obtained with good yield. Such a reduction-activity may be attained by either the chemical approach or the electrochemical process [6]. When a reaction is performed under the conditions controlled carefully, the radical cation salt 5 crystallizes and deposits on an anode front face (electrococrystallization). However, the electrochemical root was late and it did not succeed in producing the amount which this invention persons find out that an activity is redundant comparatively, consequently exceeds about 1g at once by this approach. And in many cases, this invention persons do not consider that this approach competes with "chloranil" root powerfully. Other another oxidizers in these reactions are ferric chlorides [8]. Bengs and others is 80 degrees C among 70% sulfuric acid, he processes 1 and 2-screw hexadecyl oxybenzene with a ferric chloride, subsequently works with ice/water, indicates the reaction which gives 2, 3, 6, 7, 10, and 11-hexa KISUHEKISA decyloxy triphenylene at 20% of yield, and is using the procedure in which it is the same in order to produce a mixed trimer with low yield (not specified).

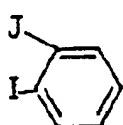


According to this invention, it is permutation triphenylene.

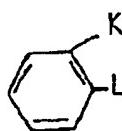
the approach of compounding -- an oxidizer -- subsequently use a reducing agent

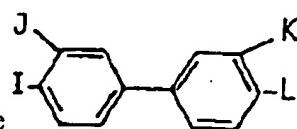


を



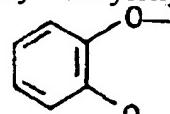
および





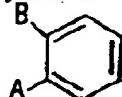
Or a biphenyl derivative

The process which carries out coupling is included. Here A, B, C, D, E, and F are chosen independently from hydrogen, a halogen, alkyl, an alkoxy \*\* hydroxy \*\* acyloxy, and aryloxy. And G, H, I, J, K, and L are chosen from hydrogen, a halogen, alkyl, an alkoxy \*\* hydroxy \*\* acyloxy, and aryloxy, A and B

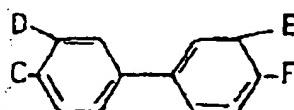


become together independently, and/or, or G and H become together,

It comes out. Usually, they are A=G, B=H, etc. When it is A!=B, it is C=F and the triphenylene which is



&

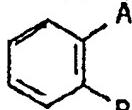


D=E is compounded,

if \*\* is used -- triphenylene other than desired triphenylene -- merely -- only -- \*\*\*\* -- the root which is not produced is offered.

Preferably, this oxidative coupling is performed in an organic solvent. A metaphor is FeCl<sub>3</sub> compound including transition metals [ like Fe (III), or V or Cr ] whose oxidizer is. An oxidizer is followed on an acid like H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> which may be followed on a base like K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> desirable and insoluble (it is an excessive amount preferably [ in order to offset the acid to produce (mop up) ]) to an organic solvent, or does not exceed 1 % of the weight, and is less than (preferably less than 30 degrees C) 40 degrees C, for example, 15-25 degrees C, preferably. Or a 1 electronic oxidant like NOBF<sub>4</sub> can be used, or 1 electronic oxidant can be used combining transition metals (for example, NOBF<sub>4</sub> can be used combining FeCl<sub>3</sub>). This oxidative coupling works in alcohol like a reducing agent, for example, a methanol, or ethanol subsequently. A methanol is the example of a mild reducing agent. When using a ferric chloride as an oxidizer, a methanol has the operation which dissolves the first iron ion Fe (II) again, and does not become the solvent of another side and a desired product. And if it oxidizes, a methanol will form an volatile aldehyde.

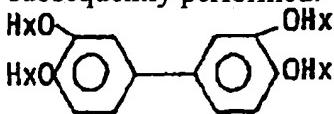
It should care about that oxidization-trimer-ization of the alt.2 permutation derivative of benzene always passes along biphenyl intermediate field. this biphenyl intermediate field -- a mere moment -- it is only what existing. However, when it is going to perform trimer-ization of alt.2 permutation benzene, the complicated mixture of triphenylene is usually obtained. In the above-mentioned reaction, the separation which only an independent decapsulation coupling product (one specific isomer) generates here in A=B (or [A!=B, C=F, and D=E]), and is needed competes by carrying out coupling of the biphenyl formed



beforehand to a benzene derivative.

It is only separation from the triphenylene product (an unit and plurality) formed of \*\*\*\*\*-ization. In case the coupling reaction of benzene/biphenyl is performed, occasionally it is advantageous to use a gradual procedure. This procedure oxidizes a biphenyl (with for example, 1-2-mol FeCl<sub>3</sub>), then adds a

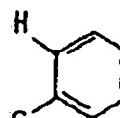
benzene derivative, processes it with an oxidizer superfluous next, and includes that reduction is subsequently performed.



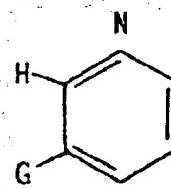
を



When carrying out coupling, yield (comparing with the case where FeCl<sub>3</sub> is only added into the mixture of two sorts of reagents) results in improving from 5% to 35%. Moreover, trimer-ization which competes will be avoided if this procedure is used.



It sets to qualification of the starting material used by this invention, and is a compound. G



M

It may permute at least by contiguity of \*\*, one, or both,

It comes out, and it is, and G and H are the same as that of what was defined previously here, and N and M are chosen independently from hydrogen, a halogen, alkyl, an alkoxy \*\* hydroxy \*\* acyloxy, and aryloxy.

Example of this qualification :

$$G = H = -O-nC_6H_{13}, \quad M = CH_3,$$

N = 水素

$$G = H = -OCH_3, \quad M = \text{ハロゲン, 例えば F ( フッ素 ), }$$

N = 水素

$$G = H = CH_3, \quad M = -OCH_3,$$

N = 水素

$$G = \text{水素} \quad H = M = -OCH_3,$$

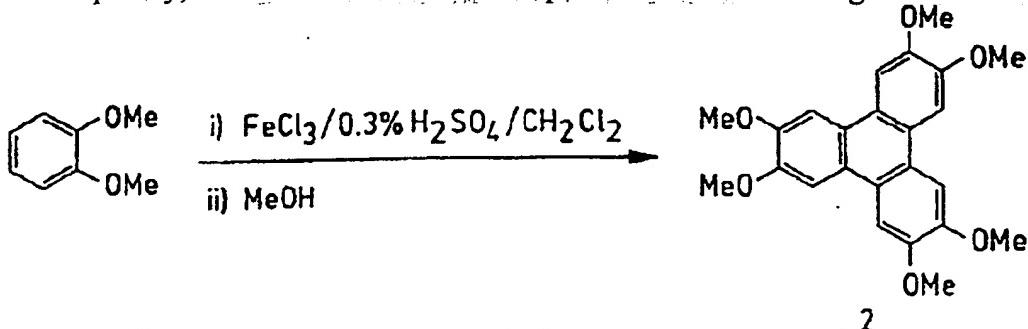
N = 水素

$$G = H = \text{水素} \quad M = N = -O-nC_6H_{13}$$

One alpha position of the triphenylene derivative product which is obtained in all these [ of this qualification ] cases is permuted by M. Such alpha-permutation triphenylene was new, and it was a part of this invention, and having produced until now was impossible. The number of the substituents on a biphenyl part, a property, and the same variation of a location may be chosen in order to extend the range of the triphenylene derivative which can reach by this root.

Although trimer-izing of alt.2 permutation benzene is usually more more efficient than benzene / biphenyl coupling reaction for a symmetry product (altogether from A to L M=N= hydrogen), the above-mentioned reagent/reaction condition give a remarkable improvement rather than the conditions used until now. Using FeCl<sub>3</sub> in the dichloromethane solution of for example, about 0.3% (w/v) sulfuric acid, this invention persons are 15-25 degrees C and 2 hours, and found out that oxidation of a veratrole (alt.-dimethoxybenzene) might be attained. This product is the solid-state of dark green, to be sure, this is the oxidized-form voice of triphenylene, and the possibility of the radical cation salt 5 is the highest.

Subsequently, this is carried out a \*\* exception and it returns using a methanol on a filter pad.



Formaldehyde separates, and it does in this way, and hexamethoxy triphenylene is obtained directly, and it is substantially pure.

Although this invention persons repeated this reaction using the range of various acids (each \*\*\*\*, 0.3g / 100ml), the highest yield was obtained using the sulfuric acid.

酸

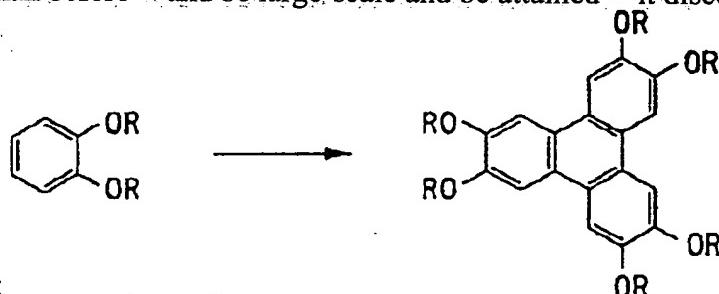
収率 %

トリフルオロ酢酸	73
トリフリック酸 (triflic)	78
クロロスルホン酸	76
濃硫酸	86

In fact, probably  $\text{HCl}(\text{s})$  which separate as a by-product of this reaction are acids "main" in all cases. Even if this acid is disregarded as a whole, still more rational yield is obtained. In a certain case, it is advantageous to add (it explains in full detail below) and a base.

It has the advantage that this root that reaches hexamethoxy triphenylene is quick and easier than what kind of other roots, and it is easy to carry out by being comparatively large-scale. It also has the advantage of most 1 and 2-dialkoxy benzene being able to trimer-ize directly again compared with the chloranil root, and giving good yield, as for this root. Although this reaction may be performed using various FeIII salts, especially the ferric chloride is used.

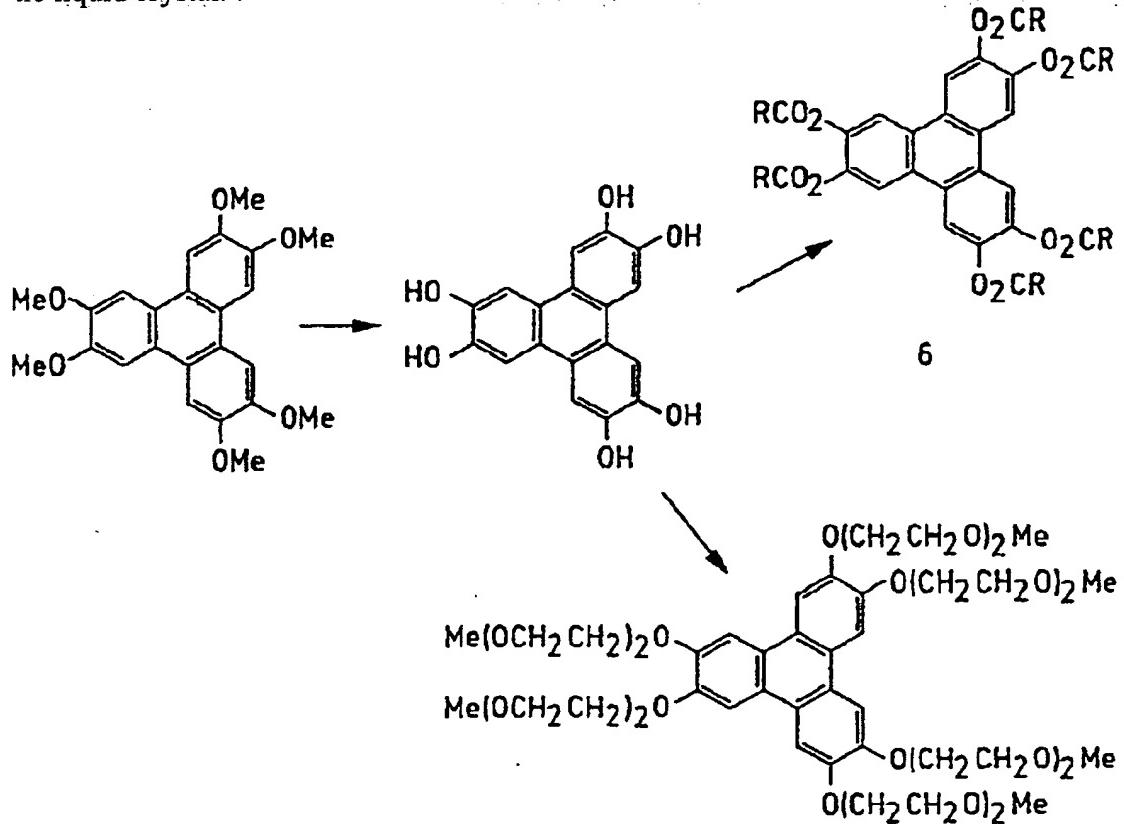
thus, the thing for which this invention persons use a FeIII salt in the medium which is not acidity more (a much less acid) -- subsequently -- reduction-work habits (with for example, methanol) -- yield with a trimer-ized-reaction much higher than before -- and be large-scale and be attained -- it discovered



becoming obtaining. For example :

$R =$	$\text{CH}_3$	86%
	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	77%
	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	65%
	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	73%
	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	60%
	$(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	55%

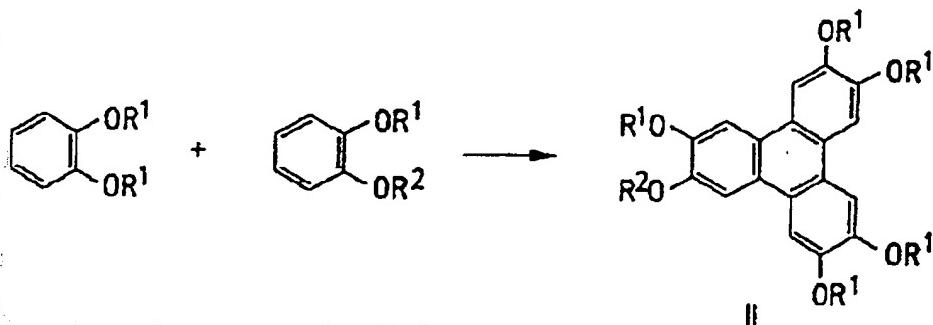
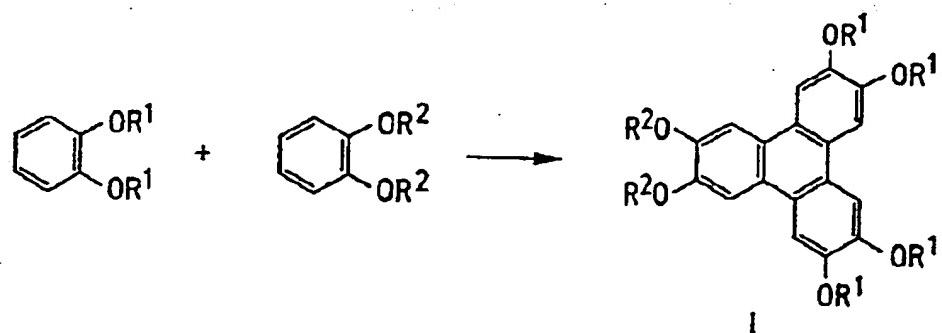
This reaction may be used by the following roots as a process for preparing hexa acyloxy type 6 discotic liquid crystal. :



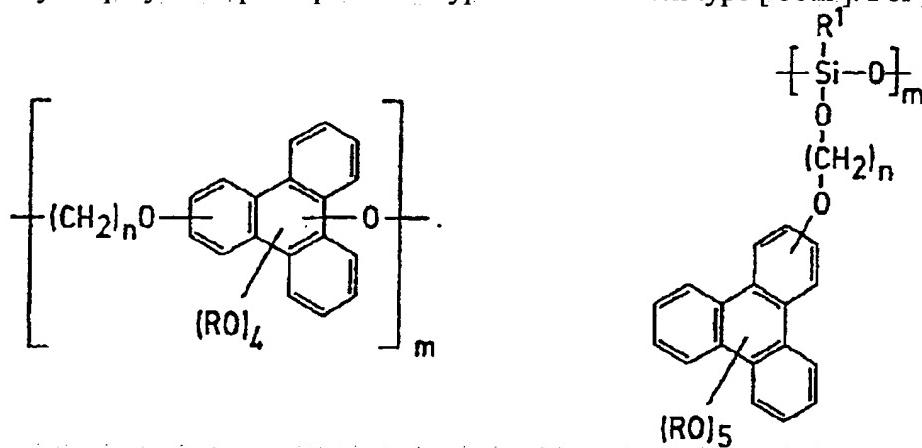
### 7,TP6E02M

The lyotropic discotic liquid crystal of the type shown by the formula 7 may also be produced by the above-mentioned scheme. The attempt which is going to prepare these by trimer-ization of the corresponding benzene derivative using a  $\text{FeCl}_3/\text{acid} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ -went wrong. However, it is the base ( $\text{FeCl}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) of insolubility [-izing / of the related acid-susceptibility-matter / trimer/reaction mixture ]. This reaction will be successful if an excessive amount is added.

In a certain case, these reaction conditions may be used in order to attain a mixed trimer-ized reaction. In a desirable environment (for example, environment about the solubility of a product and a reactant), it may dissociate from a position isomer and this makes it possible to prepare an unsymmetrical derivative.



Especially the thing for which these reactions are performed together is important. It is because it becomes possible to produce the triphenylene of the type needed by this in order to complete a liquid crystal polymer a principal chain type and side-chain type [ both ]. For example :



It has suggested having ended in failure that the research [9, 10] on composition of a polymer nature discotic system to precede develop

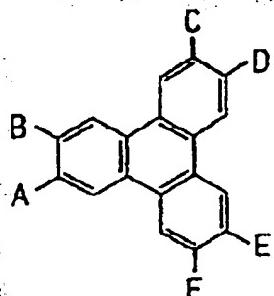
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

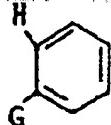
## CLAIMS

## [Claim(s)]

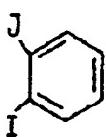


1. Permutation Triphenylene

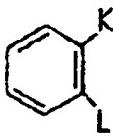
the approach of compounding -- it is -- an oxidizer -- subsequently use a reducing agent



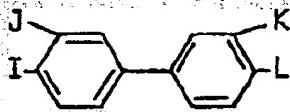
を



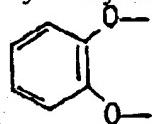
および



Or a biphenyl derivative



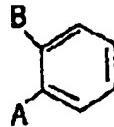
Include the process which carries out coupling and A, B, C, D, E, and F become independent here. It is chosen from hydrogen, a halogen, alkyl, an alkoxy \*\* hydroxy \*\* acyloxy, and aryloxy, and G, H, I, J, K, and L become independent. It is chosen from hydrogen, a halogen, alkyl, an alkoxy \*\* hydroxy \*\*



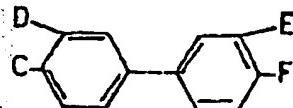
acyloxy, and aryloxy, A and B become together, and/, or G and H become together,

How to come out and exist.

2. Approach according to claim 1 by which the following strikes and all are applied partly: A=G, B=H, C=I, D=J, E=K, F=L.



が



3. It is A!=B, C=F, and is D=E, and is here.

The approach according to claim 1 or 2 by which coupling is carried out.

4. Approach given in said one of claims in which said oxidizer contains transition metals.

5. Approach given in said one of claims said whose oxidizers are 1 electronic oxidants.

6. Approach given in said one of claims to which coupling using said oxidizer is performed in organic solvent.

7. Approach given in said one of claims by which said oxidizer is followed on base.

8. Approach according to claim 7 in case of being subordinate to claim 6 that said base is insoluble to said organic solvent.

9. Approach according to claim 7 or 8 said base exists superfluously.

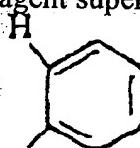
10. An approach given in either of claims 1-6 which is followed on the acid of concentration with which said oxidizer does not exceed 1 % of the weight.

11. An approach given in said one of claims to which said oxidation is performed at less than 40 degrees C.

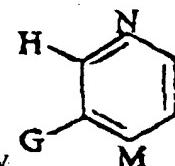
12. An approach given in said one of claims said whose reducing agents are alcohol.

13. The approach according to claim 12 said oxidizer is a ferric chloride, NOBF<sub>4</sub>, or its both, and said reducing agent is a methanol here.

14. When using said biphenyl derivative, this biphenyl derivative is processed with said oxidizing agent, and then, it is alt.- Approach given in said one of claims which G and H-benzene is added, is processed with said oxidizing agent superfluous next, and is subsequently processed with a reducing agent.



15. Said Compound G



it permutes at least by contiguity of \*\*, one, or both -- having -- namely

It is an approach given in said one of claims as which comes out and exists and N and M are chosen independently from hydrogen, a halogen, alkyl, an alkoxy \*\* hydroxy \*\* acyloxy, and aryloxy here.

16. Permutation triphenylene produced by said one of claims according to the approach of a publication.

17. alpha-permutation triphenylene produced according to an approach according to claim 15.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**WRITTEN AMENDMENT**

---

[Procedure revision] 8 of Article 184 of Patent Law

[Filing Date] April 28, 1995

[Proposed Amendment]

Specification

Composition of permutation triphenylene useful as disco tic liquid crystal

This invention is a pure (that is, an isomer is not included) permutation (for example, unsymmetrical permutation).

It is \*\*\*\*\* about the compound produced such about the synthesis method of triphenylene.

\*\*. Until now, such composition produced the isomer which is not desirable in large quantities. \*\*

\*\*'s and others compound forms the good raw material of a polymerization, and is an application as disco tic liquid crystal.

They may be \*\*\*\*\* broth profit, low molecular weight, or the amount of macromolecules.

It is \*\*\*\*\* about the polymer nature disco tic liquid crystal of the structure limited by this approach.

\*\*\*\*\* becomes possible. Because, it will be this nucleus if there is no unsymmetrical permutation triphenylene.

It is because it is alike and the uniform polymer of the based structure which was limited must have been produced. This gentleman

For law, a triphenylene nucleus is the symmetry or the liquid of low molecular weight which may be permuted asymmetrically again.

It is useful also because of a crystal system. This approach is a low price purely about these compounds. And it makes it possible to produce in large quantities. Symmetry and unsymmetrical permutation TORIFENIRE.

N -- both -- Acta Chemica Scandinavica B36 (1982) -- 321, 322, and J

. It is indicated by Organometallic Chemistry 344(1988) 1-8.

The orderly hexagonal system of the disco tic liquid crystal based on a triphenylene nucleus is pillar-shaped.

In order to form a phase, it is promising especially,

And it is thought that especially the polymer of the triphenylene base is especially important. Good The application with \*\*\*\* is a xerography, laser printing, electrophotography, and an information storage device,

The conductive ingredient and /\*\* for using in a sensor (especially chemical sensor) etc.

\*\* is considered to be based on including functionality in this system in order to make a photosensitive ingredient.

\*\*. If for example, hexa alkoxy triphenylene is doped for an oxidant,

The desirable electric conduction direction [ in / it becomes a semi-conductor and / the semi-conductor ] is on the column of a hexagonal system pillar-shaped phase.

The nucleus of along and a column offers an electric conduction path, and the ring of a hydrocarbon chain is an insulating sheath (sheath).

It forms.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-502164

(43)公表日 平成9年(1997)3月4日

(51)Int.Cl.\*

識別記号

序内整理番号

F I

C 07 C 15/62

9546-4H

C 07 C 15/62

C 07 B 37/04

7419-4H

C 07 B 37/04

C 07 C 2/82

C 07 C 2/82

17/263

17/263

25/18

25/18

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-501498

(86) (22)出願日 平成6年(1994)6月13日

(86)翻訳文提出日 平成7年(1995)12月11日

(86)国際出願番号 PCT/GB94/01263

(87)国際公開番号 WO94/29243

(87)国際公開日 平成6年(1994)12月22日

(31)優先権主張番号 9312091.3

(32)優先日 1993年6月11日

(33)優先権主張国 イギリス(GB)

(31)優先権主張番号 9405795.7

(32)優先日 1994年3月23日

(33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 ザ ユニバーシティ オブ リーズ

イギリス国 エルエス2 9ジェイティ

ー、 リーズ(番地なし)

(72)発明者 ブッシュビー、 リチャード ジェームズ

イギリス国 エルエス16 7イーエル リ

ーズ、 カークウッド アベニュー 28

(72)発明者 カミンジ、 アンドリュー ニール

イギリス国 エルエス4 2キューワイ

リーズ、 パーンブルー ストリート 5

(74)代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ディスコチック液晶として有用な誘導トリフェニレンの合成

## (57)【要約】

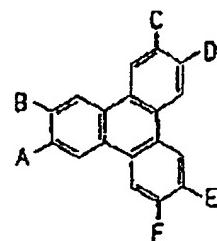
ポリマー性ディスコチック液晶の合成において必要とされる非対称誘導トリフェニレンが、室温で有機溶媒中の塩化鉄(II)を用いて、1,2-ジアルコキシベンゼンの3,3',4,4'-テトラアルコキシビフェニルへの酸化的カッティングを達成することによって作製される。この後、還元的作業が続く。同様の酸化-還元プロトコルはまた、1,2-ジアルコキシベンゼンの三量体化においても有効であることが証明された。

(2)

特表平9-502164

## 【特許請求の範囲】

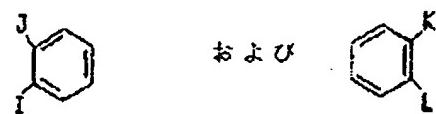
## 1. 置換トリフェニレン



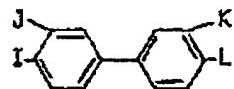
を合成する方法であって、酸化剤、次いで還元剤を用いて



を

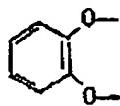


、またはビフェニル誘導体



とカップリングさせる工程を包含し、ここでA、B、C、D、E、およびFが、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、アシリルオキシ、およびアリールオキシから選択され、そしてG、H、I、J、KおよびLが、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、アシリルオキシ、およびアリールオキシから選択され、あ

るいはAおよびBが一緒になって、そして／あるいはGおよびHが一緒になって



(3)

特表平9-502164

である、方法。

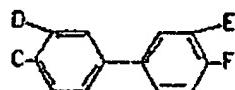
2. 以下のうちいくつか、あるいはすべてが適用される、請求項1に記載の方法  
：

$A = G, B = H, C = I, D = J, E = K, F = L$ 。

3.  $A \neq B$ であり、そして $C = F$ であり、そして $D = E$ であり、ここで



が



とカップリングされる、請求項1または2に記載の方法。

4. 前記酸化剤が、遷移金属を含む、前記いずれかの請求項に記載の方法。

5. 前記酸化剤が、1電子オキシダントである、前記いずれかの請求項に記載の方法。

6. 前記酸化剤を用いるカップリングが有機溶媒中で行われる、前記いずれかの請求項に記載の方法。

7. 前記酸化剤が塩基に伴われる、前記いずれかの請求項に記載の方法。

8. 前記塩基が前記有機溶媒に不溶である、請求項6に従属している場合の請求項7に記載の方法。

9. 前記塩基が過剰に存在する、請求項7または8に記載の方法。

10. 前記酸化剤が、1重量%を超えない濃度の酸に伴われる、請求項1から6のいずれかに記載の方法。

11. 前記酸化が40℃未満で行われる、前記いずれかの請求項に記載の方法。

12. 前記還元剤がアルコールである、前記いずれかの請求項に記載の方法。

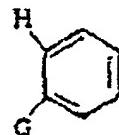
13. 前記酸化剤が塩化第二鉄またはNOBF<sub>4</sub>、あるいはその両方であり、ここで前記還元剤がメタノールである、請求項12に記載の方法。

(4)

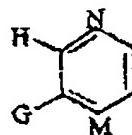
特表平9-502164

14. 前記ビフェニル誘導体を用いる場合、該ビフェニル誘導体が、前記酸化剤で処理され、次にオルト-*G*,*H*-ベンゼンが添加され、次に過剰の前記酸化剤で処理され、次いで還元剤で処理される、前記いずれかの請求項に記載の方法。

15. 前記化合物



が、1つまたは両方の隣接位で置換され、すなわち



であり、ここでNおよびMは、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、アシリルオキシ、およびアリールオキシから選択される、前記いずれかの請求項に記載の方法。

16. 前記いずれかの請求項に記載の方法に従って作製される、置換トリフェニレン。

17. 請求項15に記載の方法に従って作製される、 $\alpha$ -置換トリフェニレン。

## 【発明の詳細な説明】

ディスコチック液晶として有用な置換トリフェニレンの合成

本発明は、純粹な（すなわち異性体を含まない）、置換（例えば、非対称置換）トリフェニレンの合成法に関し、そしてそのように作製された化合物を包含する。これまで、このような合成は、望ましくない異性体を大量に生じさせた。これらの化合物は、重合の良好な原料を形成し、ディスコチック液晶としての用途を見いだし得、低分子量または高分子量であり得る。

本方法によって、限定された構造の、ポリマー性ディスコチック液晶を調製することが可能になる。なぜなら、非対称置換トリフェニレンがなければ、この核に基づく限定された構造の均一なポリマーは作製され得ないからである。この方法はまた、トリフェニレン核が対称または非対称に置換され得る、低分子量の液晶系のためにも有用である。この方法は、これらの化合物を、純粹に、低価格で、そして大量に作製することを可能にする。

トリフェニレン核に基づくディスコチック液晶は、秩序正しい六方晶系の柱状相を形成するため、特に、有望であり、そして特にトリフェニレンベースのポリマーは、特に重要であると思われる。可能性のある用途は、ゼログラフィー、レーザー印刷、電子写真、情報記憶装置、センサー（特に化学

センサー）などにおいて用いるための伝導性材料および／または感光性材料を作るために、この系に機能性を組み込むことに基づくと思われる。例えば、ヘキサアルコキシトリフェニレンをオキシダントでドープすると、半導体になり、その半導体における好ましい導電方向は、六方晶系柱状相の柱に沿い、柱の芳香核は導電通路を提供し、炭化水素鎖の環は絶縁性の鞘(sheath)を形成する。

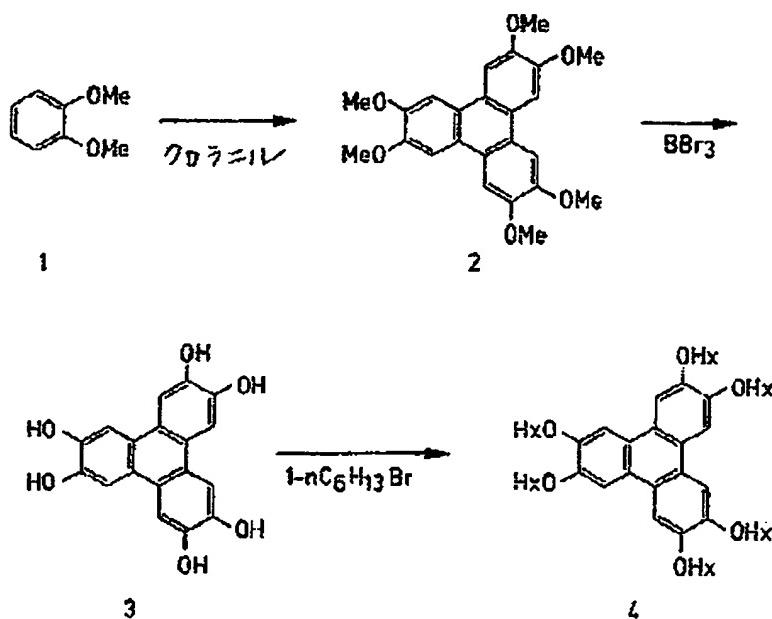
Chandrasekharのオリジナル論文[1]が、ディスコチック液晶の最初の合成を報告してから、新規なディスコチックメソゲン(mesogen)の調製に対する関心は高まり続けている。しかし、高度に純粹な物質を大量に必要とするという入手性により制限される、合成の困難さによって、進歩は遅れている。

ヘキサ置換トリフェニレンは、広く合成されているディスコチック液晶のクラスである。この合成は、従来、キノンクロラニルをオキシダントとして用いる、

(5)

特表平9-502164

67%硫酸中での、1,2-ジメトキシベンゼン（ペラトロール）1の酸化的三量体化を伴う[2,3]。この方法は、多かれ少なかれ、ヘキサメトキシトリフェニレン2の生成に限定され、そして、例えばヘキサヘキシルオキシトリフェニレン(HAT6)4が必要な場合には、アルコキシ基OMeを置換する必要がある。このメチルは臭化水素／酢酸または三臭化ホウ素のいずれかを用いて除去され得る。得られたヘキサヒドロキシトリフェニレンを、次いで、臭化ヘキシルでアルキル化する。



クロラニル／硫酸混合物を用いて、1,2-ジヘキシルオキシベンゼンを三量体化して、直接HAT6を形成し得るが、HAT6の精製には、クロマトグラフィーの繰り返しと再結晶の繰り返しが伴い、そして収率は低い。この理由で、化合物2および3を介した間接的なルートが、通常より経済的である。しかし、この「クロラニル」ルートにおけるアルコキシ置換基の置換の必要性は、無駄の多い工程であり、そしてこの方法でのヘキサアルコキシトリフェニレンは、2つの非常に長いクロマトグラフィーによる分離（第1に化合物2をクロラニルから分離し、そして第2に最終生成物を精製する）を伴い、この

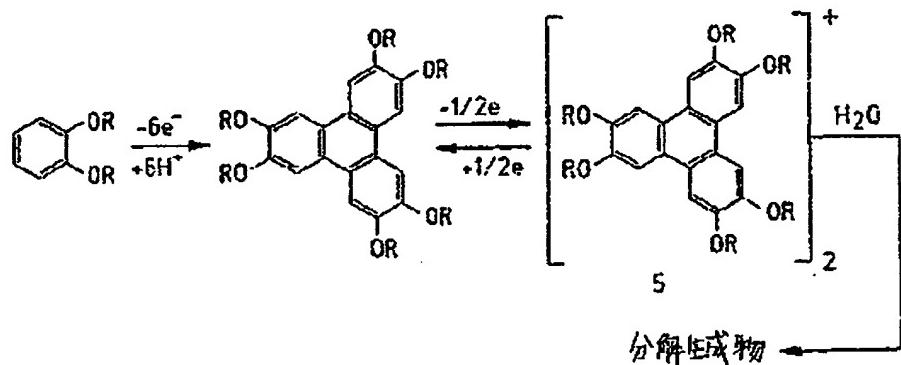
ことによって、全プロセスはかなり時間がかかりことになり、そしてこのことが

(7)

特表平9-502164

製造の総スケールを限定する。発明者らの経験によれば、純粋なメソゲン (HAT6 のような) のいずれも約10gより多くを、1 バッチで調製することは容易ではない。

検討されている別ルートは、電気化学的酸化である[4-7]。例えば、Bechgaard およびParker[4]は、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートを支持電解質とする、トリフルオロ酢酸/ジクロロメタン中でのペラトロールのアノード酸化が、ヘキサメトキシトリフェニレン 2 を与えることを示している。この反応を達成するために必要とされるアノード電位はまた、トリフェニレンから電子を除去するに充分に正であり、そのため、このような酸化で得られる見かけ上の生成物は、トリフェニレンそれ自体ではなく、ラジカルカチオン塩 5 (R=Me) である。



このタイプの塩は水のような求核試薬との反応によって分解され（このことが、このような反応が酸性溶媒中で行われることの理由の一部である）、そのため、作業(workup)手順が、反応の結果に対して重大な影響を与える。しかし、混合物が還元的に作り上げられた場合、ヘキサメトキシトリフェニレンが良好な収率で得られる。このような還元的な作業は、化学的方法または電気化学的方法のいずれかによって達成され得る[6]。反応が、注意深く制御された条件下で行われる場合、ラジカルカチオン塩 5 は、アノード表面に結晶化して析出する（結晶電析）。しかし、電気化学的ルートは遅く、そして作業は比較的、冗長であることを本発明者らは見いだし、その結果、この方法では一度に約1 gを超える量を作製することには成功しなかった。そして、多くの場合、本発明者らは、この方法が

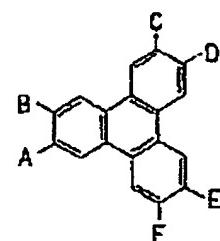
(8)

特表平9-502164

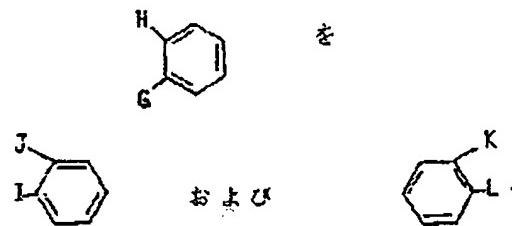
「クロラニル」ルートと強力に競合するとは見なしていない。

これらの反応における、他の、別の酸化剤は、塩化第二鉄である[8]。Bengsらは、70%硫酸中80°Cで、塩化第二鉄で1,2-ビスヘキサデシルオキシベンゼンを処理し、次いで水／水で作業して、収率20%で2,3,6,7,10,11-ヘキサキスヘキサデシルオキシトリフェニレンを与える反応を記載し、そして混合三量体を、低収率（特定されていない）で作製するために同様の手順を使用している。

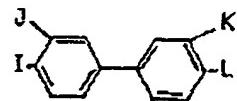
本発明によれば、置換トリフェニレン



を合成する方法は、酸化剤、次いで還元剤を用いて



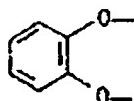
、またはビフェニル誘導体



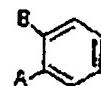
とカップリングさせる工程を包含し、ここでA、B、C、D、E、およびFは、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、アシリルオキシ、およびアリールオキシから選択され、そしてG、H、I、J、KおよびLは、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、アシリルオキシ、およびアリールオキシから選択され、あるいはAおよびBは一緒にになって、そして/あるいはGおよびHは一緒にになって、

(9)

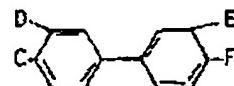
特表平9-502164



である。通常、A=G、B=Hなどである。A≠Bであり、そしてC=Fであり、そしてD=Eであるトリフェニレンを合成する場合、



と



とを使用すると、所望のトリフェニレン以外のトリフェニレンがほんのわずかしか生じないルートが提供される。

好ましくは、この酸化的カップリングは有機溶媒中で行われる。酸化剤は、Fe(III)またはVまたはCrのような遷移金属を含み、例えはFeCl<sub>3</sub>化合物である。酸化剤は、好ましくは有機溶媒に不溶である（生じる酸を相殺する(mop up)ために、好ましくは過剰量の）、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のような塩基に伴われ得、あるいは1重量%を超えない、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のような酸に伴われ、そして好ましくは40℃未満（より好ましくは30℃未満）、例えは15~25℃である。あるいは、NOBF<sub>4</sub>のような1電子オキシダントを使用し得、または1電子オキシダントを遷移金属と組み合わせて使用し得る（例えはNOBF<sub>4</sub>をFeCl<sub>3</sub>と組み合わせて使用し得る）。この酸化的カップリングは、次いで還元剤、例えはメタノールまたはエタノールのようなアルコールで作業さ

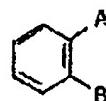
れる。メタノールは穏和な還元剤の例である。塩化第二鉄を酸化剤として使用する場合、メタノールはまた第一鉄イオンFe(II)を溶解する作用を有し、他方、所望の生成物の溶媒にはならない。そして酸化されるとメタノールは揮発性のアルデヒドを形成する。

ベンゼンのオルト二置換誘導体の酸化的三量体化は常に、ビフェニル中間体を通ることに留意すべきである。このビフェニル中間体は、ほんのつかの間、存在

(10)

特表平9-502164

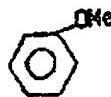
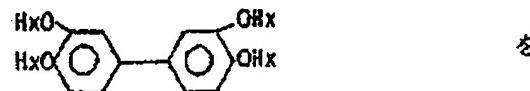
するだけのものである。しかし、オルト二置換ベンゼンの三量体化を行おうとする場合、通常、トリフェニレンの複雑な混合物が得られる。前述の反応において、あらかじめ形成されたビフェニルをベンゼン誘導体とカップリングし、そしてここで  $A = B$  [または  $A \neq B$ 、 $C = F$ 、および  $D = E$ ] の場合、単独の交叉カップリング生成物（1つの特定の異性体）のみが生成し、そして必要とされる分離は、競合する



の三量体化により形成されるトリフェニレン生成物（単数および複数）からの分離のみである。

ベンゼン/ビフェニルのカップリング反応を行う際には、段階的手順を用いることが、ときには有利である。この手順は、ビフェニルを（例えば1~2モルの $\text{FeCl}_3$ で）酸化し、次にベンゼン誘導体を添加し、次に過剰の酸化剤で処理し、次

いで還元作業が行われることを包含する。

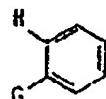


とカップリングさせる場合、（2種の試薬の混合物に $\text{FeCl}_3$ を単に添加する場合と比較して）収率が5%から35%に向上する結果となる。また、この手順を用いると、競合する三量体化が避けられる。

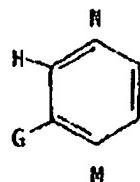
本発明で用いられる出発物質の修飾において、化合物

(11)

特表平9-502164



は、1つまたは両方の隣接位で置換され得、



であり、ここでGおよびHは先に定義されたものと同様であり、そしてNおよびMは、独立して、水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、アシリオキシ、およびアリールオキシから選択される。

この修飾の例は：

$G = H = -O-nC_6H_{13}$ ,	$M = CH_3$ ,	$N =$ 水素
$G = H = -OCH_3$ ,	$M =$ ハロゲン、例えは F (フッ素),	$N =$ 水素
$G = H = CH_3$ ,	$M = -OCH_3$ ,	$N =$ 水素
$G =$ 水素,	$H = M = -OCH_3$ ,	$N =$ 水素
$G = H =$ 水素	$M = N = -O-nC_6H_{13}$	

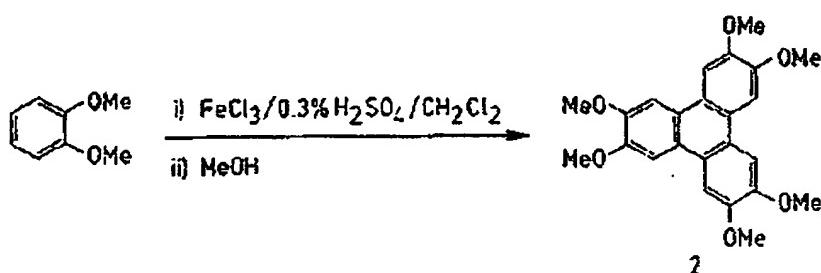
この修飾のこれらすべての場合において、得られるトリフェニレン誘導体生成物の1つの $\alpha$ 位は、Mで置換される。このような $\alpha$ -置換トリフェニレンは新規であり、かつ本発明の一部であり、今まで作製することが不可能であった。ビフェニル部分上の置換基の数、性質、および位置の同様のバリエーションは、このルートによって到達可能なトリフェニレン誘導体の範囲を広げるために選択され得る。

対称生成物 (Aからしまですべて同一であり、M=N=水素) のためには、オルト二置換ベンゼンの三量体化は、通常、ベンゼン/ビフェニルカップリング反応よりも、より効率的であるが、上記の試薬/反応条件は、今まで使用されていた条件よりも、顕著な改善を与える。本発明者らは、例えば、約0.3% (w/v) 硫酸のジクロロメタン溶液中の $FeCl_3$ を用いて、15~25°C、2時間で、ベラトロール

(12)

特表平9-502164

(オルトジメトキシベンゼン) の酸化が達成され得ることを見いだした。この生成物は暗緑色の固体であり、これは確かにトリフェニレンの酸化形態であり、最も可能性の高いのはラジカルカチオン塩<sup>5</sup>である。次いで、これを濾別し、フィルターパッド上でメタノールを用いて還元する。



ホルムアルデヒドが遊離し、そしてこのようにしてヘキサメトキシトリフェニレンが直接得られ、そして実質的に純粋である。

本発明者らは、種々の酸の範囲（各場合、0.3g/100ml）を用いて、この反応を繰り返したが、最高の収率は硫酸を用いて得られた。

酸	収率 %
トリフルオロ酢酸	73
トリフリック酸(triflic)	78
クロロスルホン酸	76
硫酸	96

実際には、この反応の副生成物として遊離するHClが、おそらく、すべての場合において「主要」な酸である。この酸を全体として無視してもなお、合理的な収率が得られる。ある場合には（以下に詳述するように）、塩基を添加することが有利である。

ヘキサメトキシトリフェニレンに達するこのルートは、他

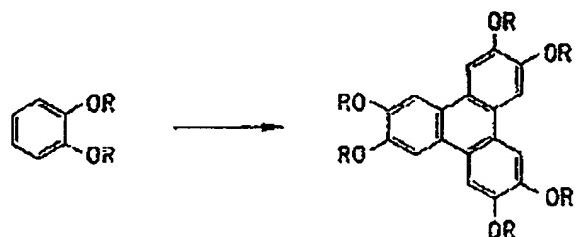
のいかなるルートよりも迅速かつ容易であり、そして比較的大規模で行うことが容易であるという利点を有している。このルートはまた、クロラニルルートと比べて、1,2-ジアルコキシベンゼンのほとんどが直接、三量体化し得、良好な収率

(13)

特表平9-502164

を与えるという利点も有している。この反応は種々の $\text{Fe}^{II}$  塩類を用いて行われ  
得るが、特に塩化第二鉄が用いられている。

このように、本発明者らは、 $\text{Fe}^{II}$  塩を、より酸性でない (a much less acid  
) 媒体中で使用すること、次いで還元的作業手順 (たとえばメタノールで) によ  
って、三量体化反応が以前よりもずっと高い収率かつ大規模で達成されようにな  
ることを発見した。例えば：

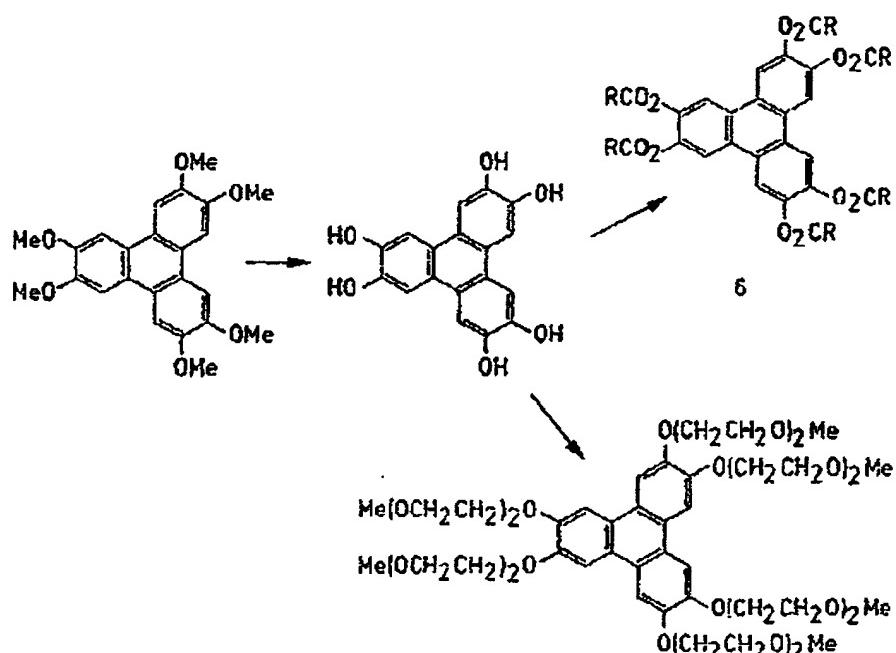


$R = \text{CH}_3$	收率 86%
$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	77%
$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	65%
$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	73%
$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	60%
$(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	55%

この反応は、以下のルートによってヘキサシリルオキシタイプ6のディスコチ  
ック液晶を調製するための工程として使用される：

(14)

特表平9-502164



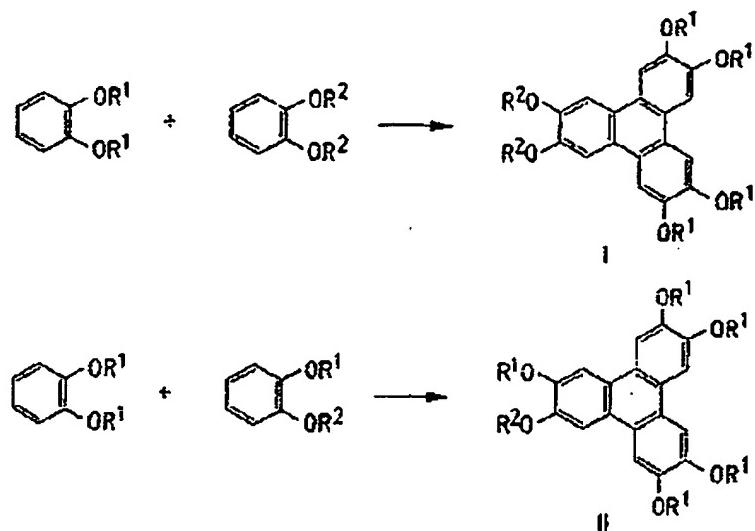
7,TP6E02M

式7で示されるタイプのリオトロピックディスコチック液晶もまた、上記スキームで作製され得る。これらを、FeCl<sub>3</sub>／酸／CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いる対応するベンゼン誘導体の三量体化によって調製しようとする試みは、失敗した。しかし、関連する酸感受性物質の三量体化については、反応混合物に不溶性の塩基(FeCl<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)の過剰量を添加するならば、この反応は成功する。

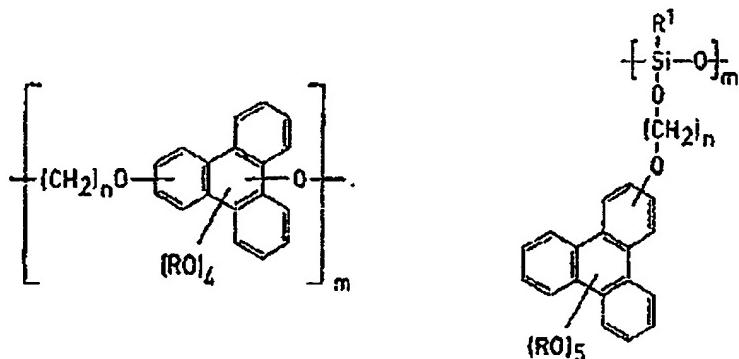
ある場合には、これらの反応条件は、混合三量体化反応を達成するために使用され得る。これは、好ましい環境（例えば生成物と反応物の溶解度についての環境）において、位置異性体から分離され得、非対称誘導体が調製されること可能にする：

(15)

特表平9-502164



これらの反応を一緒にに行なうことは、特に重要なである。なぜなら、このことによって、主鎖タイプおよび側鎖タイプの両方の液晶ポリマーを作り上げるために必要とされるタイプのトリフェニレンを作製することが可能になるからである。例えば：



ポリマー性ディスコチック系の合成に関する先行する研究[9、10]は、これらが、その低分子量の対応物よりも重要であると思われること、しかし、純粹なこれらの材料を、位置異性体なしで、かつ大規模に作製し得るルートを開発することは失敗に終わっていることを示唆している。

ディスコチック液晶の用途はいまだ開発の途上にあるが、これらは、系に機能性を組み込むことに基づき、そして特にポリマー系に基づくと思われる。

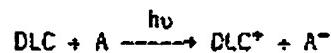
(15)

特表平9-502164

ポリマー材料は、その低分子量の対応物よりも加工（特に、

超分子配向纖維または膜を作製するための加工）が容易であるという点で利点を有している。架橋は、弾性体的性質を与え、ひずみ依存性伝導性(strain-dependent conductivity)が必要とされる用途が開ける。ポリマー材料はまた、ドーピングを炭化水素鎖マトリックス中に入れることに対して、より「寛容」であり、かなり高濃度のドーピングを許容し、そしてそのため、欧洲特許第364185号に教示されているように、オキシダントまたはリダクタントを炭化水素鎖マトリックス中に入れることで、これらの材料はそれぞれp型またはn型半導体としての機能が与えられる。

このオキシダントまたはリダクタントは、光増感剤で置き換えられ得、その結果、電子の移動は光化学的に誘起され得る：



ここで、電子受容体Aは、例えばトリニトロフルオレノン、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、またはTCNQ-F<sub>4</sub>であり、この場合、直接移動は光化学的に誘起され、あるいはシアニンまたはトリフェニルメタンカチオン性染料であり、ここで染料の光励起状態はオキシダントとして働く。このドープされた材料は、興味深い光伝導性およびエレクトロルミネセンス特性を有すると思われる。前者には、例えばゼログラフィー、レーザー印刷、電子写真、画像／情報記憶装置などにおける

用途が見いだされ、そして後者にはディスプレー、TVなどの広い領域の用途が見いだされる。

本発明は、以下の実施例によって例示される。特に示さない限り、すべての工程は室温で行われた。

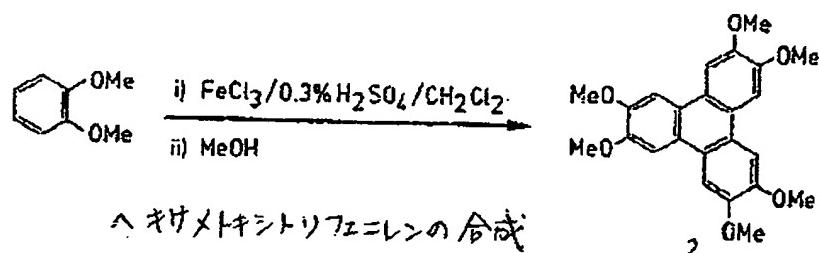
これらの実施例で言及される多くの生成物は、以前には合成可能ではなく、あるいは少なくとも純粋な形態では合成可能ではなかった。従って、本発明は、その範囲内で、上記の新規な合成法を提供するのみならず、このような合成による

(17)

特表平9-502164

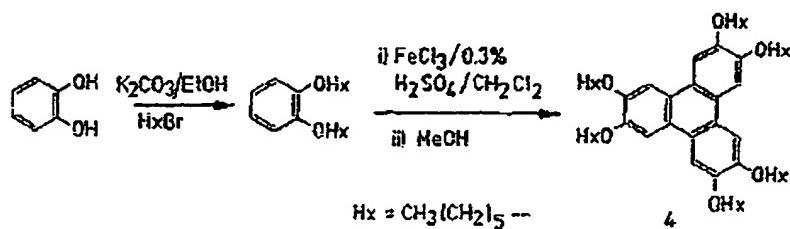
新規な生成物をも提供する。

略号Hx(ヘキシル)は、特に指示がない限り、n-ヘキシルを意味する。

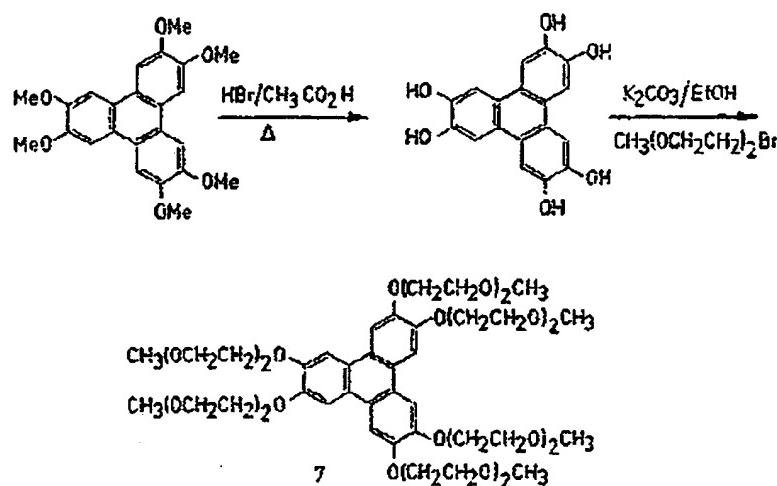


(18)

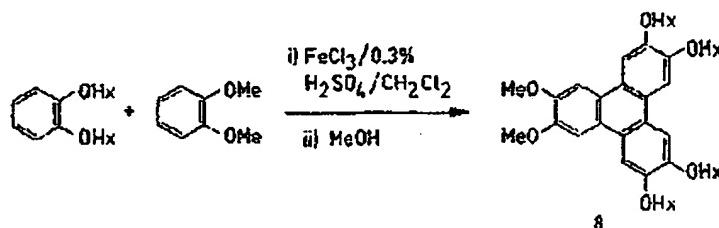
特表平9-502164



ヘキサヘキシルオキシトリフェニレンのようだ。  
他の対称ヘキサアルコキオキシトリフェニレンの合成



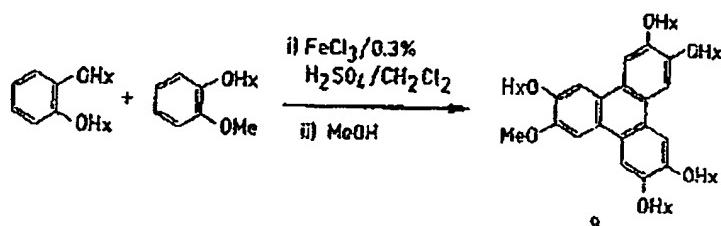
TP6E02M の合説



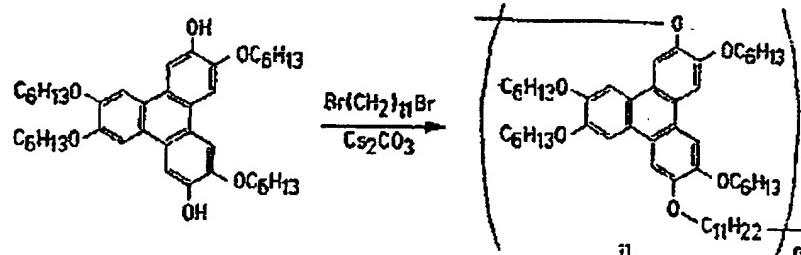
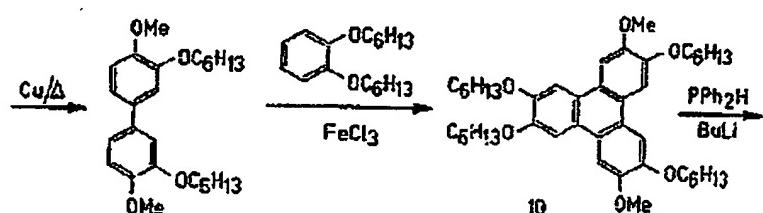
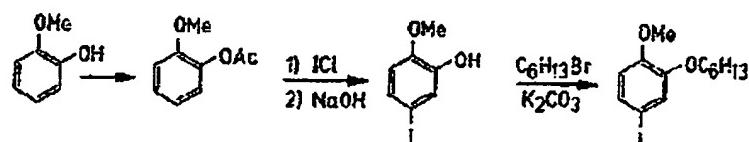
2,3-ジメトキシテトラヘキシルオキシトリフェニレンの合成

(19)

特表平9-502164



2-メトキシペントヘキシルオキシトリフェニレンの合成

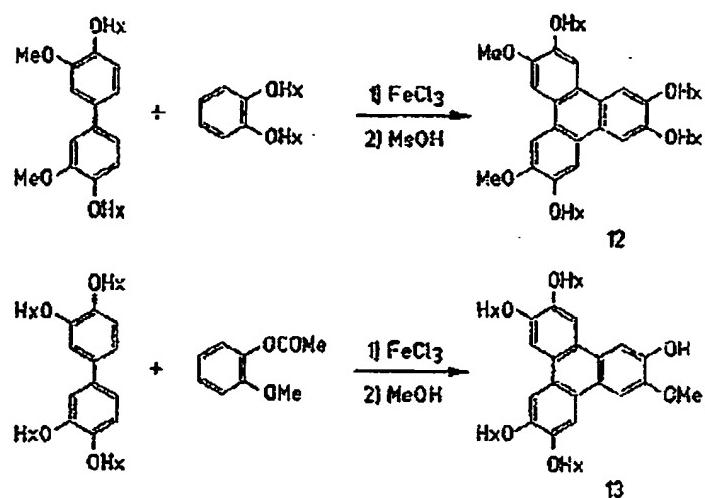


2,7-結合 ポリマーの合成

(20)

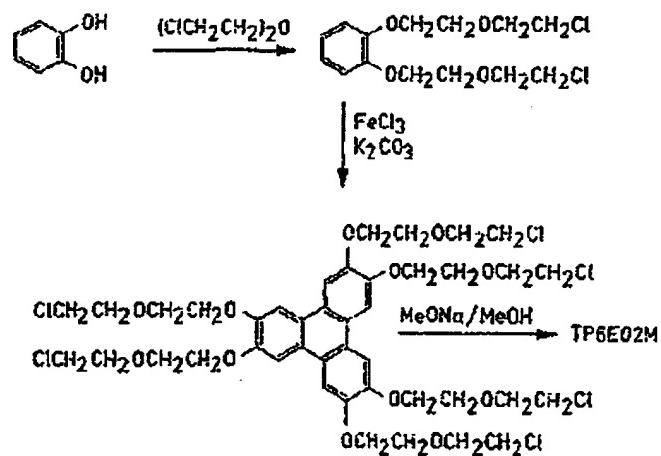
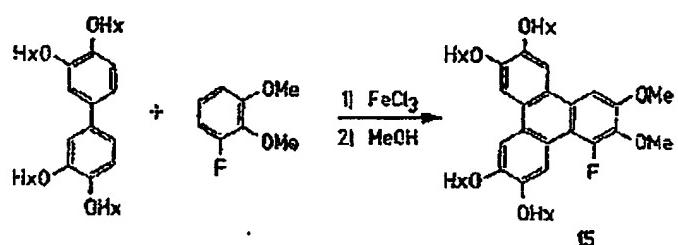
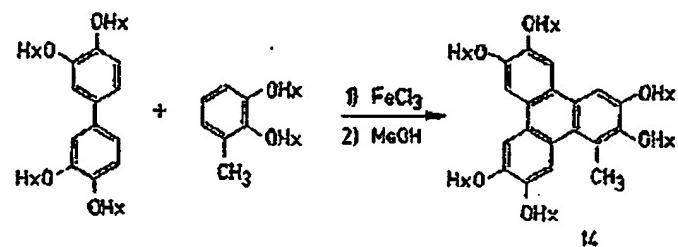
特表平9-502164

類似の3,6-ジヒドロキシポリマーを作製するために、  
対応の3,6-ジヒドロキシ化合物を用いる。



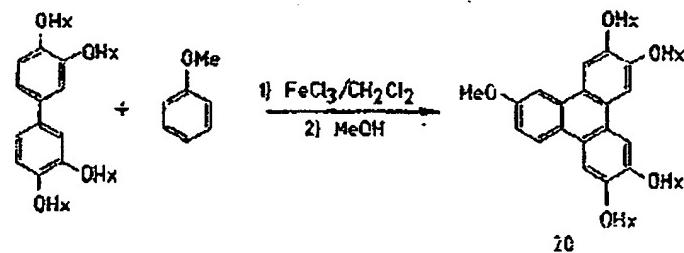
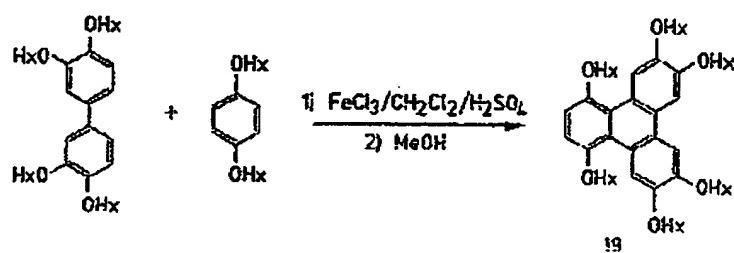
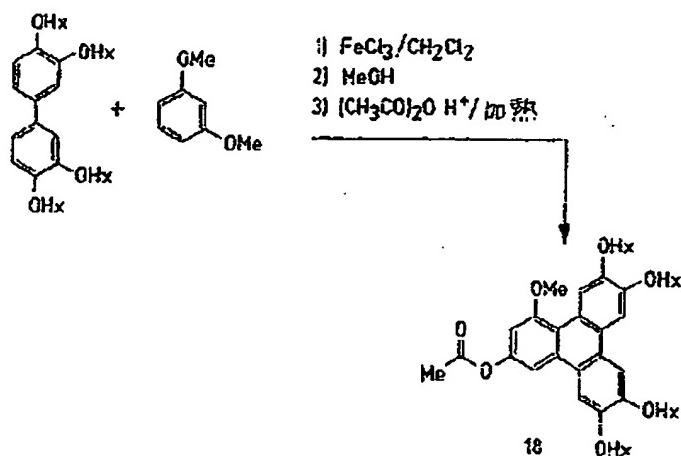
(21)

符袁平9-502164



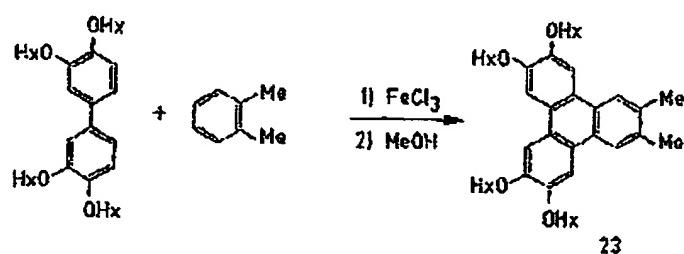
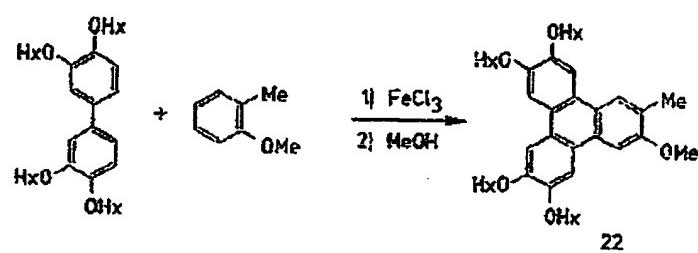
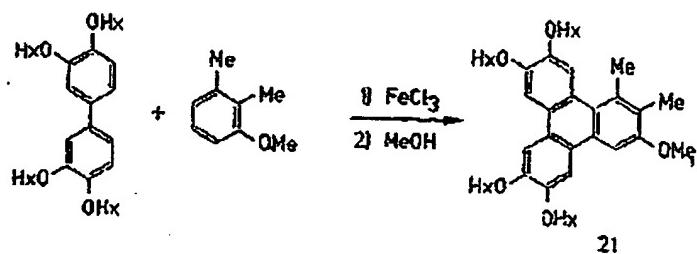
(22)

特許平9-502164



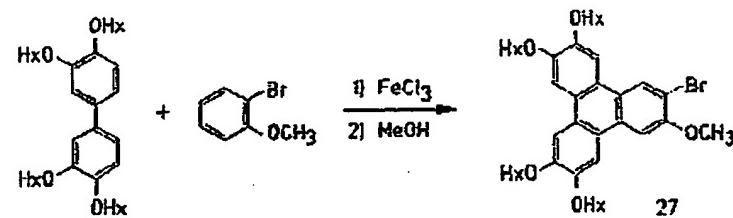
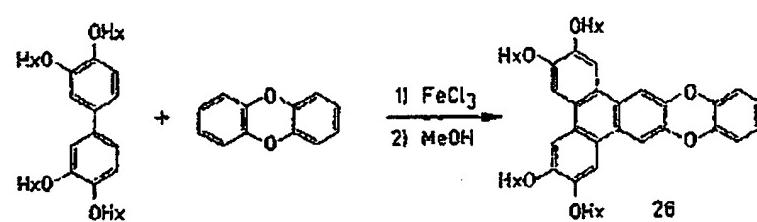
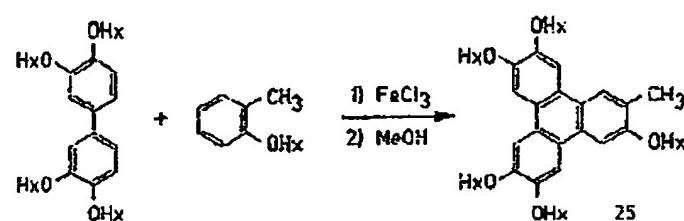
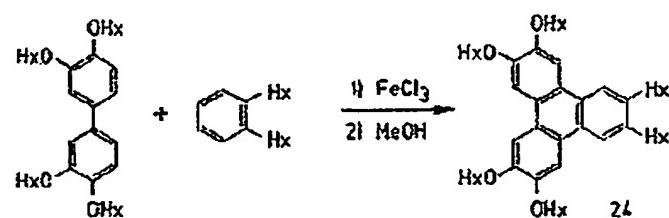
(23)

特表平9-502164



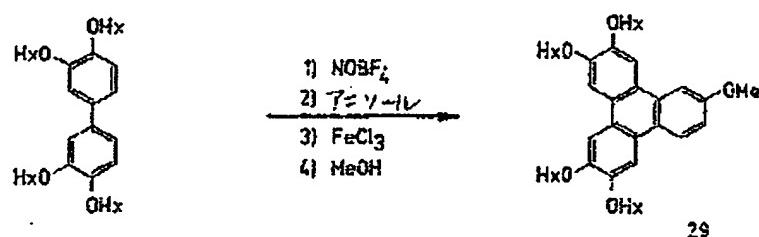
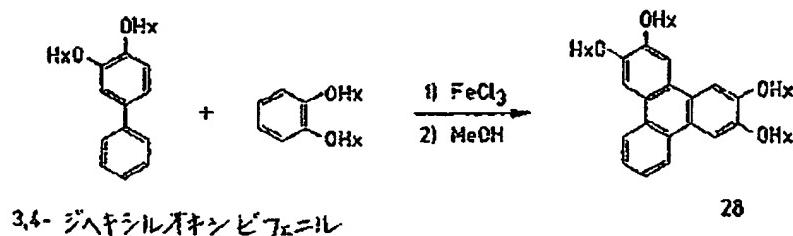
(24)

特表平9-502164



(25)

特表平9-502164



### 2,3,6,7,10,11-ヘキサメトキシトリフェニレン 化合物2

ジクロロメタン(500ml)および濃硫酸(1.6g)中に塩化鉄(III)(81g、0.5モル)を含む懸濁液に、十分に攪拌しながら、ベラトロール(23g、0.166モル)をゆっくりと加えた。ベラトロールを加えると、塩化水素が発生し、そして温度はジクロロメタンが還流するまで(40℃)上昇した。反応混合物をさらに2時間攪拌し、次いで濾過した。メタノールを濾過パッド上の固形物に注意深く加えると、その固形物は、何回も洗浄することによって暗緑色から灰色に変色した。熱およびホルムアルデヒドが放出され、従って、この工程は、換気の良い有毒ガス排出装置(fume cupboard)内で行われることが薦められる。残留固形物を、真空中で乾燥して、ヘキサメトキシトリフェニレン 2 (灰色固形物(19.7g、86%)、mp>300℃として)を得た。

### 1,2-ジヘキシルオキシベンゼン

エクノール(100ml)中にカテコール(1.1g、0.01モル)および炭酸カリウム(6.2g)を含む溶液に、激しく攪拌しながら、プロモヘキサン(4.92ml、0.0375モル)を窒素下で加えた。反応混合物を16時間還流により攪拌し、そしてセライトを通し

(26)

特表平9-502164

てエタノールで何回も洗浄することによって濾過した。滤液を真空中で濃縮し、そしてシリカのカラムクロマトグラフィーにかけ、1:1のジクロロメタン:軽質石油(light petroleum)で溶出して、淡黄色オイルとしての生成物(2.6g, 95%)を与えた。

同様な方法により以下のものを調製した：

1,2-ジプロピルオキシベンゼン(反応時間4.5時間、収率89%)：1,2-ジブチルオキシベンゼン(4.5時間、91%)：1,2-ジオクチルオキシベンゼン(16時間、79%、mp 24°C、文献値[15]23-26°C)：および1,2-ジノニルオキシベンゼン(8時間、86%、mp 37°C、文献値[15] 37°C)。

#### 2,3,6,7,10,11-ヘキサヘキシルオキシトリフェニレン [HAT6,4]

濃硫酸(2滴)を加えたジクロロメタン(20ml)中に塩化鉄(III)(2.66g, 0.0165モル)を含む懸濁液に、激しく攪拌しながら、1,2-ジヘキシルオキシベンゼン(1.5g, 0.0055モル)を加えた。反応は、激しいガスの発生を伴って起こり、そして45分後メタノール(60ml)で停止させた。反応混合物を濾過し、そして滤液を真空中で濃縮して黒色の固形物を得た。この固形物をカラムクロマトグラフィーにかけ、1:1のジクロロメタン:軽質石油で溶出して、淡黄色固形物としての生成物を与え、これをエタノールで再結晶した((1.09g, 73%)K-D67°C、D-1 99.5°C(文献値[16]68°C、97°C))。

同様な方法により以下のものを調製した：

2,3,6,7,10,11-ヘキサプロピルオキシトリフェニレン、HAT3(77%)、K-1 176.5°C(文献値[16]177°C)；2,3,6,7,10,11-ヘキサブチルオキシトリフェニレン、HAT4(65%)、K-D 88°C、D-1 143.5°C(文献値[16]88.6°C、145.6°C)；2,3,6,7,10,11-ヘキサオクチルオキシトリフェニレン、HAT8(60%)、

K-D 65.8°C、D-1 84.8°C(文献値[16]66.8°C、85.6°C)；および2,3,6,7,10,11-ヘキサノニルオキシトリフェニレン、HAT9(55%)、K-D 56.5°C、D-1 78°C(文献値[16]57°C、77.6°C)。

#### 2,3,6,7,10,11-ヘキサ-〈1,4,7-トリオキサオクチル〉-トリフェニレン 7 (TP)

(27)

特表平9-502164

6E02Mの合成のための改良手順

2,3,6,7,10,11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン(1.11g、0.0034モル)を、エタノール(82ml)中の1-ブロモ-2-(2-メトキシエトキシ)-エタン(5.1g、0.028モル)に窒素下で加えた。炭酸カリウム(5.27g)を加え、そしてその混合物を、窒素雰囲気下で還流により20時間十分に攪拌した。混合物を、セライトを通して濾過する前に冷却させ、そして濾液を真空下で蒸発させて粗生成物を得た。この物質を、Keiselge1のカラムクロマトグラフィーにかけ、最初にジクロロメタンで溶出させ、続いて2%メタノールのジクロロメタン液で溶出させ、最後に4%メタノールのジクロロメタン液で溶出させることによって、精製した。この生成物をエーテルにより0℃にて繰り返し再結晶することによって、白色針状結晶(1.05g、37%)、mp 53.4~53.7℃(文献値[3] 51~-53℃)としての純粋TP6E02Mを与えた。

2,3-ジメトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン 化合物8

ジクロロメタン(40ml)中に1,2-ジヘキシルオキシベンゼン(10g、0.036モル)およびペラトロール(10g、0.074モル)を含む溶液を、還流しているジクロロメタン(250ml)中に塩化鉄

(III)(70g、0.434モル)および濃硫酸(1ml)を含む混合物に、穏やかな還流が維持されるような速度で攪拌しながら加えた。混合物を、さらに1時間攪拌し、そしてメクノール(400ml)上に注いだ。ジクロロメタンを真空下で除去し、そして固形物を濾過し、そしてシリカのカラムクロマトグラフィーにかけ、ベンゼンで溶出することによって精製した。白色固形物をジクロロメタン/メクノールにより再結晶して、生成物(2.7g、22%)、mp 102℃を与えた。分析 実測値 C(76.6%)、H(9.4%)、C<sub>44</sub>H<sub>64</sub>O<sub>6</sub>としては、C(76.7%)、H(9.4%)である。

2-メトキシ-3,6,7,10,11-ペンタヘキシルオキシトリフェニレン 化合物9

1,2-ジヘキシルオキシベンゼン(10g、0.036モル)および2-ヘキシルオキシアニソール(7.5g、0.036モル)を、還流しているジクロロメタンおよび濃硫酸(0.5ml)中に塩化鉄(III)(35g、0.217モル)を含む懸濁液に1時間かけて加えた。混合物を、さらに1時間還流下で攪拌し、そしてメクノール(250ml)に注いだ。固形物を濾過し、メタノールで洗浄し、そしてシリカカラム(ベンゼン溶出液)上で分離

して、2-メトキシ-3,6,7,10,11-ペンタヘキシリオキシトリフェニレン(2.4g、18%) K-D53℃、D-1 72℃を与えた。

#### 4-ヨード-2-ヘキシリオキシアニソール

5-ヨード-2-メトキシフェノール(50g、0.2モル)、ヘキシリプロマイド(38g、0.23モル)および炭酸カリウム(42g)を、還流しているエタノール(150ml)中で6時間攪拌した。軽質石油

エーテル(light petroleum ether)を冷却した混合物に加え、そして固形物を滤過し、軽質石油エーテルで洗浄した。有機溶媒を真空下で除去し、そして残渣オイルを減圧下で蒸留して、4-ヨード-2-ヘキシリオキシアニソール(58g、87%)、bp130-132℃/0.75mmHgを与えた。

#### 3,3'ジヘキシリオキシ-4,4'ジメトキシビフェニル

4-ヨード-2-ヘキシリオキシアニソール(20g、0.06モル)および銅粉末(20g)と一緒に完全に混合し、そして10分間270℃に加熱した。混合物を冷却し、クロロホルムで繰り返し抽出した。溶媒を真空下で除去し、そして残渣をエタノールから結晶化して、3,3'ジヘキシリオキシ-4,4'ジメトキシビフェニル(5.9g、48%) mp 75.5~76.5℃を与えた。

#### 2,7-ジメトキシ-3,6,10,11-テトラヘキシリオキシトリフェニレン 化合物10

塩化鉄(III)(45g、0.279モル)、濃硫酸(0.5ml)、3,3'ジヘキシリオキシ-4,4'ジメトキシビフェニル(8g、0.019モル)および1,2-ジヘキシリオキシベンゼン(22.8g、0.082モル)の混合物を、ジクロロメタン(150ml)中で1時間攪拌した。反応混合物をメタノール(500ml)に注意深く注ぎ、そして氷上で冷却した後、得られた沈殿物を滤過し、そしてメタノールで洗浄した。シリカ上で分離して(ベンゼン溶出液)、2,7-ジメトキシ-3,6,10,11-テトラヘキシリオキシトリフェニレン(6g、45%)、mp 98℃を与えた。

分析 実測値 C, 76.7%; H, 9.4%; C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>としては、C, 76.

A%; H, 9.4%である。

#### 2,7-ジヒドロキシ-3,6,10,11-テトラヘキシリオキシトリフェニレン

(29)

特表平9-502164

乾燥THF(40ml)中にジフェニルホスフィン(0.9g、 $4.84 \times 10^{-3}$ モル)を含む溶液を、氷浴内でアルゴン下に搅拌した。ブチルリチウム(2.8ml、ヘキサン中2.5M、 $7 \times 10^{-3}$ モル)を加え、そしてその溶液を10分間搅拌した。2,7-ジメトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(1g、 $1.45 \times 10^{-3}$ モル)を加え、そしてその溶液を、室温で2時間および45°Cで1.5時間搅拌して、沈殿物を形成させた。反応混合物を希硫酸に注ぎ、そしてジクロロメタンで2回抽出した。有機溶液を希硫酸で2回洗浄し、そして真空中で蒸発させた。白色生成物をエタノールから2回再結晶させて、2,7-ジヒドロキシ-3,6,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.7g、73%)、mp 186°Cを与えた。

#### 2,7-ジヒドロキシ-3,6,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレンの重合 化合物11

2,7-ジヒドロキシ-3,6,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(400mg、 $6.06 \times 10^{-4}$ モル)および炭酸セシウム(caesium carbonate)(390mg、 $1.2 \times 10^{-3}$ モル)を、N-メチルピロリドン(NMP)(1.3ml)中に溶解させた。NMP(1ml)中の1,11-ジブロモウンデカン(190mg、 $6.05 \times 10^{-4}$ モル)を加え、そして混合物を直ちに110°Cの油浴中に沈めた。混合物を110°Cで1時間搅拌し、そして冷却した。水を加え、そして得られた固形物を

水およびエタノールで繰り返し洗浄した。固形物をジクロロメタンからエタノールにより沈殿させて、白色固形物としての2つのポリマーを与えた。

1)  $M_w = 16000$ 、mp 100~115°C

2)  $M_w = 25000$ 、mp 100~115°C

#### 2-ヘキシルオキシフェノール

カテコール(50g、0.45モル)、プロモヘキサン(75g、0.45モル)および炭酸カリウム(100g)の混合物を、還流しているエタノール(250ml)中で12時間搅拌した。混合物を冷却し、そしてジクロロメタン(250ml)を加えた。固形物を濾別し、そして濾液を真空中で濃縮した。150~160°C/14mmHgで蒸留して、無色オイルとしての2-ヘキシルオキシフェノール(60g、69%)を与えた。

分析 C, 73.95%; H, 9.3%;  $C_{12}H_{18}O_2$ としては、C, 74.19%; H, 9.34%である。

2-ヘキシルオキシフェニルアセテート

アセチルクロライド(35g、0.45モル)を2-ヘキシルオキシフェノール(65g、0.34モル)に搅拌しながら1時間かけて加え、そして混合物をさらに24時間搅拌した。ジクロロメタン(200ml)を加え、そしてその溶液を、水層が塩基性になるまで、希炭酸カリウムで洗浄した。有機溶液を乾燥( $MgSO_4$ )し、そして溶媒を真空下で除去した。残渣を100~106°C/0.8mmHgで蒸留して、無色オイルとしての2-ヘキシルオキシフェニルアセテート(75g、94%)を与えた。

2-ヘキシルオキシ-5-ヨードフェノール

2-ヘキシルオキシフェニルアセテート(24g、0.10モル)をクロロホルム(150ml)中に溶解し、そして8°Cに冷却した。クロロホルム(50ml)中のヨウ素モノクロライド(20g、0.12モル)を、8~13°Cの間の反応温度を維持しながら、滴下した。混合物を室温で一晩搅拌し、ヨウ素の色が消失するまでメタ重亜硫酸ナトリウム(sodium metabisulfite)で洗浄し、次いで水で洗浄した。有機溶液を分離し、そして溶媒を真空下で除去した。残渣の赤/褐色オイルをエタノール(20ml)中に溶解し、そしてエタノール(50ml)および水(40ml)中に水酸化ナトリウム(35g、0.86モル)を含む溶液を加えた。その溶液を1時間還流し、冷却させ、そして40%硫酸で注意深く酸性にした。混合物をジクロロメタン(2×150ml)で抽出し、そして有機溶液を乾燥( $MgSO_4$ )した。溶媒を真空下で除去し、続いて残渣を140~145°C/1.2mmHgで蒸留して黄色オイルを与え、これを一晩結晶化した。軽質石油から再結晶して、2-ヘキシルオキシ-5-ヨードフェノール(20.5g、64%) mp 29~30°Cを与えた。

2-ヘキシルオキシ-5-ヨードアニソール

2-ヘキシルオキシ-5-ヨードフェノール(15.1g、0.047モル)および水酸化ナトリウム(2g、0.05モル)をエタノール(100ml)中で10分間搅拌した。ヨウ化メチル(10g、0.07モル)を加え、そしてその溶液を室温で3日間搅拌した。混合物を希硫酸で酸性にし、そしてジクロロメタン(2×100ml)で抽出した。溶媒を真空下で除去し、そして残渣をエタノールから結晶化し。

(31)

特表平9-502164

て、2-ヘキシルオキシ-5-ヨードアニソール(12.2g、78%)、mp 44~44.5℃を与えた。

分析 C, 46.9%; H, 5.95%; I, 37.95%; C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>としては、C, 46.72%; H, 5.95%; I, 37.97%である。

#### 4,4'-ジヘキシルオキシ-3,3'-ジメトキシビフェニル

2-ヘキシルオキシ-5-ヨードアニソール(15g、0.45モル)を銅粉末(17g)で急入  
りに混合した。混合物を、発熱反応が起こる270℃まで注意深く加熱することによ  
って、温度は320℃にまで上昇した。冷却後、混合物をジクロロメタン(約350m  
l)で繰り返し抽出した。溶媒を真空下で除去し、そして残渣をメタノールから結  
晶化して、4,4'-ジヘキシルオキシ-3,3'-ジメトキシビフェニル(6.1g、66%)、  
mp 82.5~83℃を与えた。

分析 C, 75.4%; H, 9.45%; C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>としては、C, 75.32%; H, 9.24%である。

#### 2,7,10,11-テトラヘキシルオキシ-3,6-ジメトキシトリフェニル 化合物12

4,4'-ジヘキシルオキシ-3,3'-ジメトキシビフェニル(3.6g、8.7ミリモル)お  
よび1,2-ジヘキシルオキシベンゼン(7.25g、26ミリモル)をジクロロメタン(50ml  
)中で搅拌し、そして塩化鉄(III)(18g、111ミリモル)を加えた。1時間搅拌後、  
混合物をメタノール(100ml)に注ぎ、そして得られた固形物を直ちに滤別し、そ  
してデシケーター中で乾燥した。カラムクロマトグラフィー(シリカ、ベンゼン  
/軽質石油4:1)により精製して、2,7,10,11-テトラヘキシルオキシ-3,6-ジ  
メトキシトリフェニ

レン(4.6g、77%)、mp 116.5℃を与えた。

分析 C, 76.85%; H, 9.5%; C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>としては、C, 76.70%; H, 9.36%である。

#### 2,7,10,11-テトラヘキシルオキシ-3,6-ジヒドロキシトリフェニレン

ジフェニルホスフィン(1.7g、9.2ミリモル)を乾燥THF(60ml)中に溶解し、そ  
して水浴中でアルゴン下に冷却した。ブチルリチウム(ヘキサン中2.5M、5ml、1  
2.5ミリモル)を10分かけて加えた。固形物2,7,10,11-テトラヘキシルオキシ-3,6  
-ジメトキシトリフェニレン(1.7g、2.5ミリモル)を加え、そしてその溶液を、50  
~60℃で4時間搅拌し、そして室温で一晩搅拌した。混合物を希硫酸に注ぎ、そ

して酢酸エチル(3×70ml)で抽出した。溶媒を真空中で除去し、そして残渣をジクロロメタンからメタノールにより沈殿させた。沈殿物を濾別し、乾燥し、そしてカラムクロマトグラフィー(シリカ、ベンゼン)により精製して、2,7,10,11-テトラヘキシルオキシ-3,6-ジヒドロキシトリフェニレン(1.2g、74%)、mp 105℃を与えた。

分析 C, 76.15%; H, 9.1%; C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>としては、C, 76.32%; H, 9.15%である。

#### 2,7,10,11-テトラヘキシルオキシ-3,6-ジヒドロキシトリフェニレンの重合

2,7,10,11-テトラヘキシルオキシ-3,6-ジヒドロキシトリフェニレン(0.576g、0.872ミリモル)をN-メチルピロリドン(2ml)中で搅拌し、そしてアルゴンで脱気した。炭酸セシウム(0.

5g)を加え、そして混合物を5分間搅拌した。N-メチルピロリドン(0.5ml)中の1,11-ジプロモウンデカン(274mg、0.872ミリモル)を加え、そしてフラスコを直ちに85℃の油浴内に浸した。2相混合液が直ちに形成され、これを85℃で2日間搅拌し、そして水に注いだ。固形物を濾過し、ジクロロメタンからエタノールにより再沈殿させ、そしてカラムクロマトグラフィー(シリカ、ベンゼン、次いでジクロロメタン)により分離して、モノマー(60mg)、mp 73℃; ダイマー(35mg)、K-D 130℃ D-I 140℃; およびポリマー(450mg)、M<sub>w</sub>約9000、K-D 93℃ D-I 120℃を与えた。

#### 2,3,6,7-テトラヘキシルオキシ-10-ヒドロキシ-11-メトキシトリフェニレン 化合物13

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(100mg、0.18ミリモル)およびグアイアコールアセテート(guaicol acetate)(250mg、1.5ミリモル)をジクロロメタン(20ml)中で搅拌した。塩化鉄(III)(0.5g、3.1ミリモル)を加え、混合物を2時間搅拌し、それをメタノール(30ml)に注いだ。固形物を濾別し、メタノールで洗浄し、乾燥し、そしてカラムクロマトグラフィー(シリカ、ベンゼン)により精製して、2,3,6,7-テトラヘキシルオキシ-10-ヒドロキシ-11-メトキシトリフェニレン(57mg、47%)、mp 112℃を与えた。

#### メチル-2,3,6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン化合物14

(33)

特表平9-502164

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(1g、1.8ミリモル)

モル)および2,3-ジヘキシルオキシトルエン(1g、3.4ミリモル)をジクロロメタン(30ml)中で搅拌した。塩化鉄(III)(2g、12ミリモル)を加え、混合物を2時間搅拌し、そしてメタノール(100ml)に注いだ。固形物を滤別し、乾燥し、カラムクロマトグラフィー(シリカ、ベンゼン/軽質石油 1:1)により精製し、そしてエタノールから再結晶して、メチル-2,3,6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(1.1g、73%)、mp 60°Cを与えた。

分析 C, 78.25%; H, 10.3%; C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>としては、C, 78.34%; H, 10.28%である。

フルオロ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシ-2,3-ジメトキシトリフェニレン 化合物15

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(1g、1.8ミリモル)および3-フルオロベラトロール(1g、6.4ミリモル)をジクロロメタン中で搅拌した。塩化鉄(III)(5g、30ミリモル)を加え、そして混合物を1.5時間搅拌し、そしてメタノール(150ml)に注いだ。沈殿物を滤別し、メタノールで洗净し、乾燥し、そしてカラムクロマトグラフィー(シリカ、ベンゼン)により精製して、白色固形物としてのフルオロ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシ-2,3-ジメトキシトリフェニレン(0.85g、67%)、mp 95°Cを与えた。

2,3,6,7,10,11-ヘキサキス-((2-クロロエトキシ)エトキシ)トリフェニレン 化合物16

1,2-ビス-((2-クロロエトキシ)エトキシ)ベンゼン(14g、0.

043モル)を固形炭酸カリウム(80g)と共にジクロロメタン(200ml)中で搅拌した。塩化鉄(III)(30g、0.19モル)を加え、そして混合物を1時間搅拌した。メタノール(50ml)を注意深く加え、そして固形物を滤別し、そしてジクロロメタンで洗净した。滤液を真空下で濃縮し、そしてメタノール(150ml)を加えた。30分間静置した後、沈殿物を滤別し、乾燥し、そしてカラムクロマトグラフィー(シリカ、ジクロロメタン、次いでジクロロメタン/酢酸エチル85:15)により精製した。一緒にした黄色生成物の画分を活性炭(30g)と共に5分間搅拌し、そして滤過し

た。溶媒を真空中で除去し、そしてジクロロメタン/メタノールから再結晶することによって、白色固体としての2,3,6,7,10,11-ヘキサキス-((2-クロロエトキシ)エトキシ)トリフェニレン(5g、36%)、mp 95.5℃を与えた。

分析 C, 52.15%; H, 5.4%; Cl, 21.95%;  $C_{42}H_{34}Cl_6O_{12}$  としては、C, 52.35%; H, 5.65%; Cl, 22.08%である。

#### 4-ヨード-1,2-ジヘキシルオキシベンゼン

ヨウ素モノクロライド(102g、0.63モル)をクロロホルム(500ml)中のジヘキシルオキシベンゼン(176g、0.63モル)に加え、そして1.5時間攪拌した。その溶液をデカンテーションし、そしてメタ重亜硫酸ナトリウム溶液、水で洗浄し、次いで真空中で濃縮した。残渣を蒸留(175℃/1.5mmHg)して、橙色のオイルとしての4-ヨード-1,2-ジヘキシルオキシベンゼン(144g、56%)を与えた。

#### 3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル

4-ヨード-1,2-ジヘキシルオキシベンゼン(16g、0.04モル)を銅粉末(30g)に攪拌しながら加え、次いで約300℃に加熱した(発熱は240℃で起こることに留意)。懸濁液を冷却させ、そしてジクロロメタン(100ml)で抽出した。次いで、抽出物を真空中で濃縮し、そしてエタノールから結晶化した(5.5g、50%)。

mp 68~70℃。

#### 2,2'-(4-スピロ-3-メトキシシクロヘキサジエノン)-4,4',5,5'-テトラヘキシルオキシビフェニル 化合物17

1,3-ジメトキシベンゼン(0.49g、0.0036モル)および3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(0.5g、0.0009モル)を、ジクロロメタン(30ml)中に塩化鉄(III)(2.2g、0.0135モル)を含む懸濁液に攪拌しながら加えた。50分後に、反応をメタノールで停止させ、そして一晩静置させたままにした。粗固体生成物を識別し、カラムクロマトグラフィー(シリカ、酢酸エチル/石油エーテル 1:3)にかけた。生成物を集め、そしてエタノールから再結晶して、白色針状結晶(0.25g、42%)を与えた。

mp 173~175℃(実測値: C, 76.55%; H, 9.0%;  $C_{44}H_{42}O_6$  としては、C, 76.52%; H, 9.25%である。)

1-メトキシ-3-アセチルオキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン

## 化合物18

前記のスピロ化合物(0.55g、0.0008モル)を無水酢酸(20ml)および濃硫酸(3滴)に加えた。次いで、この混合物を30分間加温し、そして氷上に注ぎ、そして一晩置いた。固形物を

滤別し、カラムクロマトグラフィー(シリカ、ジクロロメタン/軽質石油 55:45)にかけ、そしてエタノールから再結晶させて、白色針状結晶としての1-メトキシ-3-アセチルオキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.1g、18%)を与えた。

mp 116~118°C (実測値: C, 75.2%; H, 9.05%; C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>としては、C, 75.39%; H, 8.99%である。)

2,3,6,7,9,12-ヘキサヘキシルオキシトリフェニレン 化合物19

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(0.5g、0.0009モル)および1,4-ジヘキシルオキシベンゼン(1g、0.0036モル)を、ジクロロメタン(20ml)中に塩化鉄(III)(2.63g、0.016モル)を含む懸濁液に搅拌しながら加えた。80分後、反応をメタノールで停止させ、そして固形生成物を滤別し、そしてカラムクロマトグラフィー(シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル 2:5)にかけて、白色固形物としての2,3,6,7,9,12-ヘキサヘキシルオキシトリフェニレン(0.1g、13%)を与えた。

mp 82~84°C (実測値: C, 78.05%; H, 10.2%; C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>としては、C, 78.21%; H, 10.21%である。)

2-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン化合物20

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(0.5g、0.0009モル)およびアニソール(0.9g)を、ジクロロメタン(15ml)中に塩化鉄(III)(2.71g)を含む懸濁液に搅拌しながら加えた。

反応混合物を40分間搅拌し、そしてメタノール(100ml)で反応停止させた。混合物を濃縮させた後、暗灰色の固形物を沈殿させ、次いでこの粗生成物をカラムク

(36)

特表平9-502164

ロマトグラフィー(シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル 45:55)にかけた。エタノールから再結晶させて、白色板状結晶としての2-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.03g、5%)を与えた。

(実測値: M<sub>r</sub>, 658.45898; C<sub>43</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>としては、M<sup>+</sup>, 658.45973である。)

### 1,2-ジメチル-3-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン 化合物21

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(0.5g、0.0009モル)および2,3-ジメチルアニソール(1.5g、0.011モル)を、ジクロロメタン(15ml)中に塩化鉄(II)I(2.71g)を含む懸濁液に搅拌しながら加えた。混合物を45分間搅拌し、メタノールで反応停止させ、濃縮し、そして一晩静置したままにした。得られた固形生成物を滤過し、そしてカラムクロマトグラフィー(シリカ、ジクロロメタン)にかけて、そしてエタノールから再結晶させて、白色針状結晶としての1,2-ジメチル-3-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.19g、31%)を与えた。

mp 79~80°C (実測値: C, 78.55%; H, 9.7%; C<sub>43</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>としては、C, 78.68%; H, 9.68%である。)

### 2-メチル-3-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリ

#### フェニレン 化合物22

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(0.5g、0.0009モル)および2-メチルアニソール(1.32g、0.011モル)を、ジクロロメタン(15ml)中に塩化鉄(III)(2.65g、0.016モル)を含む懸濁液に搅拌しながら加えた。混合物を70分間搅拌し、次いでメタノール(100ml)で反応停止させ、そして一晩静置したままにした。粗生成物を滤過し、乾燥し、カラムクロマトグラフィー(シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル6:4)にかけ、そしてエタノールから再結晶させて、白色板状結晶としての2-メチル-3-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.38g、63%)を与えた。

mp 118~119°C (実測値: C, 78.55%; H, 9.65%; C<sub>43</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>としては、C, 78.53%; H, 9.58%である。)

(37)

特表平9-502164

2,3-ジメチル-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン 化合物23

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(0.3g、0.0005モル)をO-キシレン(5ml)中に溶解し、そしてO-キシレン(10ml)中に塩化鉄(III)(1.85g)を含む懸濁液に搅拌しながら加えた。混合物を2時間搅拌し、次いでメタノール(100ml)で反応停止させ、そして一晩静置したままにした。得られた固形物をカラムクロマトグラフィー(シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル 6:4)にかけ、そしてエタノールから再結晶させて、白色板状結晶としての2,3-ジメチル-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.154g、43%)を与えた。

mp 133~135°C (実測値: C, 80.2%; H, 9.6%; C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>としては、C, 80.4%; H, 9.8%である。)

2-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン化合物20 (段階的ルート)

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(0.5g、0.0009モル)を、塩化第二鉄(0.29g、0.0018モル)の懸濁液に0°Cにて搅拌しながら加え、そして30分間搅拌した。次いで、アニソール(メトキシベンゼン)(0.097g、0.0009モル)を加え、そして反応混合物を室温で45分間搅拌した。過剰の塩化第二鉄を加え、そしてさらに10分間搅拌し、次いでメタノールで反応停止させ、そして一晩静置したままにした。得られた固形物をカラムクロマトグラフィー(シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル 45:55)にかけ、そしてエタノールから再結晶させて、白色結晶としての2-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.21g、35%)を与えた。

mp 97~99°C。

2,3-ジヘキシル-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン 化合物24

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(0.5g、0.0009モル)および1,2-ジヘキシルベンゼン(6g、0.024モル)を、ジクロロメタン(6ml)中に塩化第二鉄(2.63g)を含む懸濁液に搅拌しながら加えた。混合物を1時間45分間搅拌し、次いでメタノール(100ml)で反応停止させ、そして一晩静置したままにした。得られた粗固形物をカラムクロマトグラフィー(シリカ、

(38)

特表平9-502164

ジクロロメタン/石油エーテル 5:5)にかけ、そしてエタノールから再結晶させて、白色板状結晶としての2,3-ジヘキシル-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.25g、35%)を与えた。

mp 91~93°C (実測値: C, 81.42%; H, 10.4%; C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>としては、C, 81.36%; H, 10.62%である。)

#### 2-ヘキシルオキシトルエン

0-クレゾール(20g、0.19モル)、1-プロモヘキサン(43g、0.26モル)および炭酸カリウム(50g)の混合物を、還流しているエタノール(200ml)中で24時間攪拌した。次いで、混合物を冷却し、そしてジクロロメタン(200ml)を加えた。固形物を濾別し、そして滤液を真空中で濃縮した。104°C/40mmHgで蒸留することによって、無色オイルとしての2-ヘキシルオキシトルエン(23g、63%)を与えた。

#### 2-メチル-3,6,7,10,11-ペンタヘキシルオキシトリフェニレン化合物25

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(0.5g、0.0009モル)および2-ヘキシルオキシトルエン(2.1g、0.011モル)を、ジクロロメタン(20ml)中に塩化第二鉄(2.65g)を含む懸濁液に攪拌しながら加えた。混合物を45分間攪拌し、次いでメタノールで反応停止させ、そして4時間静置したままにした。粗生成物を濾別し、乾燥させ、次いでカラムクロマトグラフィー(シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル 4:6)にかけ、そしてエタノールから再結晶させた。これにより、白色結晶とし

ての2-メチル-3,6,7,10,11-ペンタヘキシルオキシトリフェニレン(0.32g、48%)を与えた。

mp 105~106°C (実測値: C, 79.2%; H, 10.2%; C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>としては、C, 79.2%; H, 10.03%である。)

#### 化合物26

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(0.3g、0.0005モル)およびジベンゾ-p-ジオキシン(0.6g、0.0033モル)を、ジクロロメタン(15ml)中に塩化第二鉄(0.9g)を含む懸濁液に攪拌しながら加え、そして1時間15分間攪拌した。次いで、反応をメタノール(100ml)で停止させ、そして3時間静置したままにした。

(39)

特表平9-502164

得られた粗固体を濾別し、乾燥させ、カラムクロマトグラフィー（シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル4:6）にかけ、そしてエタノールから再結晶させた。これにより、白色結晶としての化合物26(0.1g、25%)を与えた。

mp 162~164°C。

#### 2-プロモ-3-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン 化合物

27

2-プロモアニソール(4.0g、0.021モル)および3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(1g、0.0018モル)を、ジクロロメタン(25ml)中に塩化第二鉄(5.3g)を含む懸濁液に攪拌しながら加え、そして3時間攪拌した。次いで、反応をメタノール(200ml)で停止させ、濃縮し、そして一晩静置したままにした。得られた固体をカラムクロマトグラフィー（シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル7:3）にかけ、そして粗生成物

を黄色固体として集めた。この固体をさらにカラムクロマトグラフィー（シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル 50:50または1:1）にかけ、そしてエタノールから再結晶させて、白色結晶としての2-プロモ-3-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.55g、41%)を与えた。

mp 136~139°C。

#### 3,4-ジヘキシルオキシビフェニル

1,2-ジヘキシルオキシ-4-ヨードベンゼン(10g、0.025モル)およびヨードベンゼン(5g、0.025モル)を銅粉末(20g)に加え、そして250°Cに加熱した。冷却後、反応混合物をジクロロメタン(4×50ml)で抽出し、濾過し、そして真空下で濃縮した。次いで、エタノールを加えて不要な対称型ビフェニルの結晶化を開始させ、次いでこれを濾過により除去し、次いで残渣を真空下で再び濃縮した。次に、この残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル3:7）にかけ、3,4-ジヘキシルオキシビフェニルを淡黄色オイルとして集めた(1.6g、18%)。

#### 2,3,6,7-テトラヘキシルオキシトリフェニレン 化合物28

3,4-ジヘキシルオキシビフェニル(0.33g、0.0009モル)および1,2-ジヘキシル

(40)

特表平9-502164

オキシベンゼン(1.3g、0.0047モル)を、ジクロロメタン(15ml)中に塩化第二鉄(1.82g)を含む懸濁液に搅拌しながら加え、そして2時間搅拌した。次いで、反応混合物をメタノール(100ml)で反応停止させ、そして3時間静置したままにした。次いで、得られた固体物をカラムクロマトグ

ラフィー(シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル 35:65)にかけ、そしてエタノールから再結晶させて、白色固体物としての2,3,6,7-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.28g、40%)を与えた。

mp 114~116°C。

2-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン化合物29 (代替オキシダントを用いる段階的ルート)

3,3',4,4'-テトラヘキシルオキシビフェニル(1g、0.0018モル)を、乾燥ジクロロメタン(20ml)中にニトロソニウムテトラフルオロボレート(0.35g、0.0032モル)を含む懸濁液に搅拌しながら0°Cにて加え、そして10分間搅拌した。次いで、アニソール(0.22g、0.0020モル)を加え、そして反応混合物を室温で30分間搅拌した。過剰の塩化第二鉄を加え、そして反応をメタノール(150ml)で停止させる前に、さらに30分間搅拌した。真空下での濃縮から得られた粗固体物をカラムクロマトグラフィー(シリカ、ジクロロメタン/石油エーテル 45:55)にかけ、そしてエタノールから再結晶させて、白色固体物としての2-メトキシ-6,7,10,11-テトラヘキシルオキシトリフェニレン(0.41g、35%)を与えた。

mp 96~98°C。

(41)

特表平9-502164

参考文献

- [1] CHANDRASEKHAR, S., SADASHIVA, B.K. & SURESH, K.A.,  
1977, Pramana, 9, 471.
- [2] MATHESON, I.M., MUSGRAVE, O.C. & WEBSTER, C.J.,  
1965, Chem. Commun., 278.
- [3] BODEN, N., BUSHBY, R.J., FERRIS, L., HARDY, C. & SIXL, F.,  
1986, Liq. Crystals, 1, 109.
- [4] BECKGAARD, K. & PARKER, V.O.,  
1972, J. Am. Chem. Soc., 94, 4749.
- [5] RONLAN, A., AALSAD, B. & PARKER, V.O.,  
1982, Acta. Chem. Scand., B36, 317;  
LE BERRE, V., ANGELY, L., SIMONET-GUEGUEN, N. & SIMONET, J.,  
1985, Nouv. J. Chem., 9, 419.
- [6] LE BERRE, V., ANGELY, L., SIMONET-GUEGUEN, N. & SIMONET, J.,  
1987, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 984.
- [7] LE BERRE, V., SIMONET, J. & BATAIL, P.,  
1984, J. Electroanal. Chem., 169, 325.
- [8] BENGS, H., KARTHAUS, O., RINGSDORF, H., BAEHR, C., EBERT, H.  
& WENDORFF, J.H., 1991, Liq. Crystals, 10, 161;  
PIATTELLI, M., FATTORUSSO, E., NICOLAUS, R.A. & MAGNO, S.,  
1965, Tetrahedron, 3229.
- [9] KARTHAUS, O., RINGSDORF, H., TSUKRUK, V.V. & WENDORFF, J.H.,  
1992, Langmuir, 8, 2279.
- [10] KREUDER, H. & RINGSDORF, H.,  
1983, Makromol. Chem. Rapid Commun., 4, 807;  
WENZ, G., 1985, Makromol. Chem. Rapid Commun., 6, 577.
- [11] BODEN, N., BUSHBY, R.J. & HARDY, C.,  
1985, J. Phys. Lett. Paris, 46, L325;  
BODEN, N., BUSHBY, R.J., HARDY, C. & SIXL, F.,  
1986, Chem. Phys. Lett., 121, 359;  
BODEN, N., BUSHBY, R.J., JOLLEY, K., HOLMES, M.C. & SIXL, F.,  
1987, Molec. Cryst. Liq. Cryst., 152, 37.
- [12] GOLDFARB, D., LUZ, Z. & ZIMMERMANN, H.,  
1981, J. Phys., 42, 1303.
- [13] ZIMMERMAN, H., POUPKO, R., LUZ, Z. & BILLARD, J.,  
1989 Liquid Crystals, 6, 151.
- [14] ZIMMERMAN, H., 1989 Liquid Crystals, 9, 591.
- [15] BEILSTEIN, F.K., "Handbuch der organischen Chemie", Band VI,  
Supplement III (Springer Verlag, Berlin, 1967).
- [16] DESTRADE, C., TINH, N.H., GASPAROUX, H., MALTHETE, J.  
LEVELUT, A.M., 1981, Molec. Cryst. Liq. Cryst., 71, 111.

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年4月28日

【補正内容】

#### 明細書

##### ディスコチック液晶として有用な置換トリフェニレンの合成

本発明は、純粋な（すなわち異性体を含まない）、置換（例えば、非対称置換）トリフェニレンの合成法に関し、そしてそのように作製された化合物を包含する。これまで、このような合成は、望ましくない異性体を大量に生じさせた。これらの化合物は、重合の良好な原料を形成し、ディスコチック液晶としての用途を見いだし得、低分子量または高分子量であり得る。

本方法によって、限定された構造の、ポリマー性ディスコチック液晶を調製することが可能になる。なぜなら、非対称置換トリフェニレンがなければ、この核に基づく限定された構造の均一なポリマーは作製され得ないからである。この方法はまた、トリフェニレン核が対称または非対称に置換され得る、低分子量の液晶系のためにも有用である。この方法は、これらの化合物を、純粋に、低価格で、そして大量に作製することを可能にする。対称および非対称置換トリフェニレンは両方とも、Acta Chemica Scandinavica B36(1982)321および322、ならびにJ. Organometallic Chemistry 344(1988)1-8に開示されている。

トリフェニレン核に基づくディスコチック液晶は、秩序正しい六方晶系の柱状相を形成するため、特に、有望であり、

そして特にトリフェニレンベースのポリマーは、特に重要であると思われる。可能性のある用途は、ゼログラフィー、レーザー印刷、電子写真、情報記憶装置、センサー（特に化学センサー）などにおいて用いるための伝導性材料および／または感光性材料を作るために、この系に機能性を組み込むことに基づくと思われる。例えば、ヘキサアルコキシトリフェニレンをオキシダントでドープすると、半導体になり、その半導体における好ましい導電方向は、六方晶系柱状相の柱に沿い、柱の芳香核は導電通路を提供し、炭化水素鎖の環は絶縁性の鞘(sheath)を形成する。

(43)

特許平9-502164

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No. PCT/GB 94/01263
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C07B37/00 C09K19/38 C07C43/225 C07C41/30 C07C43/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC:		
B. FIELD OF SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C07C C09K C07B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant claim No.
X	LIQ. CRYST. (LICRE6,02678292):91; VOL.10 (2); PP.161-8, UNIV. MAJNZ; INST. ORG. CHEM.; MAJNZ; 6500; FED. REP. GER. (DE) Beugs H et al 'Induction of a nematic columnar phase in a discotic hexagonal ordered phase forming system' cited in the application see page 162 ---	1-16
X	ACTA CHEM. SCAND., SER. B (AC8OCV,03024369):82; VOL.B36 (5); PP.317-25, UNIV. LUND; CHEM. CENT.; LUND; S-220 07; SWED. (SE) Ronlan A et al 'Unsymmetrical anodic coupling of veratrole with various anisole derivatives. Products and mechanisms' see the whole document ---	18,19
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of this C.	<input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general subject matter of the art which is not considered to be of particular relevance		
'E' earlier document fully published at or after the international filing date		
'L' document which may throw doubt on priority claims; or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)		
'O' document referring to an oral disclosure, i.e., exhibition or other means		
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date, or novelty date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
'U' document of particular relevance; the claimed invention subject to an allowed novel exception, is considered to involve an inventive step since this document is taken alone		
'V' document of particular relevance; the claimed invention subject to an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
'Z' document similar to the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  26 August 1994	Date of making the international search report  05.08.94	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. SR18 Potsdamerstr. No. 228-234 D-1000 Berlin Tel. (+49-30) 340-2000, Telex 31 651 epo mb Fax (+49-30) 340-2010	Authorized official  Beslier, L	

Form PCT/ISA/210 (Second sheet of five) IWO

(44)

特表平9-502164

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Appl'no No.  
PCT/GB 94/01263

C(ontinuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category <sup>5</sup>	Description of documents with indication, where appropriate, of the relevant passages	Refers to claim no.
X	J. ORGANOMET. CHEM. (JORMAI,0022328X);88; VOL.344 (1); PP.1-8, UNIV. TECHNOL.;DEP. CHEM.; LOUGHBOROUGH/LEICS.; LE11 3TU; UK (GB) Beaumont C A et al 'Polyfluorotriphenylenes derived from fluoroaromatic lithium reagents; the crystal and molecular structure of hexadecafluoro-1-phenyltriphenylene' see the whole document ----	18,19
P,X	LIQ. CRYST. (LICRE6,02678292);93; VOL.15 (6); PP.851-8, UNIV. LEEDS; SCH. CHEM.; LEEDS; LS2 9JT; UK (GB) Boden M et al 'The synthesis of triphenylene-based discotic mesogens: new and improved routes' see the whole document ----	1-16
P,X	J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. (JCCCAT,00224936);94; (4); PP.465-6, LEEDS UNIV.;SCH. CHEM.; LEEDS; LS2 9JT; UK (GB) Boden M et al 'A quick-and-easy route to unsymmetrically substituted derivatives of triphenylene: preparation of polymeric discotic liquid crystals' see the whole document -----	1-16

Form PCT/ISA 239 (continuation of search sheet) (July 1993)

(45)

特表平9-502164

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	
C 07 C 41/30	7419-4H	C 07 C 41/30		
43/20	7419-4H	43/20	D	
67/293		67/293		
69/12		69/12		
69/22		69/22		
C 07 D 319/24	9454-4C	C 07 D 319/24		
C 09 K 19/32	9279-4H	C 09 K 19/32		
// G 02 F 1/13 500		G 02 F 1/13 500		

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), CN, JP, RU, US

(72)発明者 ヘッドドック、ガレス  
イギリス国 エルエス6 1ビーゼット  
リーズ、ヘッディングリー、リッチモンド  
アベニュー 25

(72)発明者 ポーナー、ルース キャロル  
イギリス国 エヌイー25 8ユーティ タ  
イン アンド ウィア、ホワイトリー ベ  
イ、シールズ ロード 33

(72)発明者 ボーデン、ネビル  
イギリス国 エルエス17 8アールエック  
ス リーズ、ハイ アッシュ アベニュー  
27

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**